

Driftmessungen an Überschusselektronen in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Vorgelegt von
Ulrich Sowada
aus Flensburg

1976

Driftmessungen an Überschusselektronen in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten

Inaugural - Dissertation

**zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik**

**Vorgelegt von
Ulrich Sowada
aus Flensburg**

Düftmessungen an Überschußelektronen
in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten

1. Referent: Priv.-Doz. Dr. W. F. Schmidt

2. Referent: Prof. Dr. W. v. Oertzen

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Mai 1976



Vorgelegt von
Ulrich Sowada
aus Flensburg

Überblick

Es wurde mit einer Flugzeitmethode die Driftgeschwindigkeit von Überschußelektronen als Funktion der Feldstärke und der Temperatur in folgenden unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten gemessen: Argon, Krypton, Xenon, Tetramethylsilan, Tetramethylgermanium, Neohexan, Isooktan, Cyclopentan, Äthan, Propan, Butan, Pentan.

Die Flüssigkeiten Argon bis Tetramethylgermanium zeigen eine hohe Elektronenbeweglichkeit, und das Modell der freien Elektronen eignet sich zur Beschreibung des Elektronentransports. In den Edelgasflüssigkeiten ließ sich die Energieabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Überschußelektronen und zusätzlich gelösten Molekülen ähnlich wie bei Schwarmexperimenten in der Gasphase studieren.

In den Flüssigkeiten Cyclopentan bis Pentan sind die Überschußelektronen zeitweise lokalisiert, und das hopping-Modell wurde zur Beschreibung herangezogen. Die durch Anpassung an die Meßwerte erhaltenen Parameter führen zu einer neuartigen Hypothese über die Natur des lokalisierten Zustandes.

In Neohexan und Isooktan sind die Modelle vermischt. Elektroneneinfang durch Schwefelhexafluorid wurde auch untersucht und unter Heranziehung des für das Lösungsmittel gültigen Transportmodelles gedeutet.

Abstract

The drift velocity of excess electrons as a function of field strength and temperature has been measured by a time-of-flight method in the following nonpolar dielectric liquids: argon, krypton, xenon, tetramethylsilane, tetramethylgermanium, 2,2-dimethyl-butane (= neohexane), 2,2,4-trimethyl-pentane (= isooctane), cyclopentane, ethane, propane, butane, and pentane. In the liquids argon to tetramethylgermanium the electron mobility is high, and the free electron model is suitable to describe electron transport. The energetics of the interaction between excess electrons and additionally dissolved molecules has been studied in the rare gas liquids, a technique which is similar to swarm experiments in the gas phase.

Excess electrons are temporarily localized in liquid cyclopentane to pentane, and the hopping-model has been used to describe electron transport. Fitting of the data yields parameter values on which a novel hypothesis about the nature of the localized state is derived. Isooctane and neohexane show a borderline behaviour. Electron capture by sulfurhexafluoride has also been studied and is discussed on the basis of the transport model relevant for the solvent.

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1. Vorbemerkungen	1
1.2. Historischer Rückblick	3
2. Bisherige Untersuchungen; Überblick	7
2.1. Experimentelle Verfahren	7
2.1.1. Indirekte Verfahren	7
2.1.2. Direkte Verfahren	9
2.2. Theoretisches	12
2.2.1. Freie Elektronen	12
2.2.2. Modell der lokalisierten Elektro- nen	18
2.2.3. Elektroneneinfang	22
2.2.4. Korrelationen zwischen χ und μ	24
3. Aufgabenstellung	26
4. Experimentelles	27
4.1. Vorbemerkungen	27
4.2. Meßmethodik und Meßzellen	27
4.2.1. Beweglichkeit	27
4.2.2. Elektroneneinfang	34
4.3. Vorbereitung	35
4.3.1. Reinigung	35
4.3.1.1. Physikalische Reinigung	36
4.3.1.2. Chemische Reinigung	39
4.3.1.3. Bestrahlen mit Co^{60} - γ -Strah- len	40
4.4. Mischungen	40
4.5. Fehlerquellen	41
5. Ergebnisse	43
5.1. Beweglichkeitsmessungen	43
5.1.1. Flüssigkeiten mit hoher Elektro- nenbeweglichkeit	43

5.1.2. Flüssigkeiten mit niedriger Elektronenbeweglichkeit	48
5.1.3. Flüssigkeiten mit mittlerer Elektronenbeweglichkeit	59
5.2. Elektroneneinfang	63
5.2.1. Einfang in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit	63
5.2.2. Einfang in Flüssigkeiten niedri- ger Elektronenbeweglichkeit	64
5.3. Elektronenstreuung an neutralen Fremdmolekülen	66
6. Diskussion	75
6.1. Freie Elektronen	75
6.2. Lokalisierte Elektronen	77
6.3. Elektroneneinfang	85
6.3.1. Einfang in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit	86
6.3.2. Einfang in Flüssigkeiten niedri- ger Elektronenbeweglichkeit	88
6.4. Streuung an neutralen Fremdmolekülen .	89
6.4.1. Sehr kleine Konzentrationen	90
6.4.1.1. Behandlung in erster Näherung.	90
6.4.1.2. Behandlung in zweiter Näherung	92
6.4.2. Kleine Konzentrationen	97
7. Zusammenfassung	98
8. Literatur	100
9. Anhang	104

1. Einleitung

1.1. Vorbemerkungen

Die Zahl der Untersuchungen an Ladungsträgern in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten hat seit der Entdeckung nochbeweglicher negativer Ladungsträger in Kohlenwasserstoffen vor etwa 7 Jahren stark zugenommen (/1/). Darin spiegelt sich das Interesse wider, das hauptsächlich aus zwei Quellen kommt:

- zum einen besteht ein praktisches Interesse, die Prozesse des Transports von Überschußladungsträgern und ihre Bedeutung z. B. für den elektrischen Durchschlag in flüssigen Isolatoren kennenzulernen,
- zum anderen stellen Flüssigkeiten ungeordnete Systeme dar, deren Struktur und innere Wechselwirkungen auf Überschußelektronen zurückwirken und durch Messungen an diesen erschlossen werden können.

Die beiden z. Zt. am intensivsten untersuchten Eigenschaften von Überschußelektronen sind die Beweglichkeit μ , definiert durch

$$(1) \mu = \frac{v_d}{F}$$

wobei v_d die mittlere Geschwindigkeitskomponente in Richtung des äußeren Feldes der Stärke F ist, sowie die Elektronenaffinität V_0 der Flüssigkeit, die z. B. durch photoelektrische Messung des Unterschiedes der Austrittsarbeit von Elektronen aus einer Metallelektrode im Vakuum und in der Flüssigkeit bestimmt werden kann:

$$(2) V_0 = \phi_i - \phi_v$$

Andere experimentell erfaßbare Größen sind die chemische Reaktivität der Überschußelektronen, meßbar durch die Reaktionskonstante, und ihr Absorptionsspektrum.

Die Resultate der anderen Meßverfahren werden meist mit Hilfe der Beweglichkeitsmessungen gedeutet, da von diesen bisher die detailliertesten Informationen über die mikrophysikalischen Prozesse abgeleitet wurden.

Auf der Seite der Anwendung unpolarer dielektrischer Flüssigkeiten ist neben dem industriellen Einsatz flüssiger Kohlenwasserstoffe und von flüssigem Stickstoff und Helium als elektrische Isolatoren seit einigen Jahren die Verwendung flüssiger Edelgase als Nachweismedium in Teilchendetektoren aktuell geworden. Der Nachweis von Ladungsträgermultiplikation in flüssigem Xenon läßt es denkbar erscheinen, daß Violdraht-Proportionalkammern zur simultanen Orts- und Impulsmessung mit zehnfach besserem Auflösungs- bzw. Ansprechvermögen gegenüber gasgefüllten Kammern zum Einsatz gelangen (/2/). Die Verwendung von einigen Kubikmetern flüssigen Argons in Kalorimetern zur Messung hochenergetischer γ -Quanten ist an Beschleunigerzentren in naher Zukunft zu erwarten bzw. in der Erprobung (/3/). Das zeitliche Auflösungsvermögen ist im wesentlichen durch die Driftgeschwindigkeit der Elektronen gegeben. Eine Theorie zur Beschreibung des Elektronentransportes in Flüssigkeiten gibt es bisher nur für flüssige Edelgase (/4/,/5/). Das liegt daran, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Edelgasatomen isotrop, schwach und elastisch ist. Eine allgemeinere Theorie, die auch für flüssige Kohlenwasserstoffe gültig ist, gibt es noch nicht.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich auf Überschusselektronen in einigen unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten. Im folgenden wird zunächst ein Rückblick auf die Entwicklung dieses Arbeitsgebietes gegeben. Dann schließt sich eine Übersicht über die experimentellen Methoden und Ergebnisse sowie deren theoretische Deutung an, soweit sie für die Einordnung der eigenen Untersuchungen wichtig sind.

1.2. Historischer Rückblick

N. Davidson und A. E. Larsh (/6/) sowie M. S. Malkin und H. L. Schultz (/7/) waren die ersten, die zwischen 1948 und 1950 in einer Flüssigkeit Ladungsträger mit für Ionen zu hoher Beweglichkeit fanden. Aus der Tatsache, daß die Ladungsträger negativ geladen waren, schloß man, daß die Beweglichkeit "freier" Elektronen gemessen worden war. Bei der Flüssigkeit handelte es sich um flüssiges Argon.

In den darauf folgenden zwei Jahrzehnten verfestigte sich die Meinung immer mehr, daß die Edelgasflüssigkeiten die einzigen mit freien Elektronen sind, und es erschienen immer mehr und bessere Messungen dieser Beweglichkeiten (R. L. Williams 1957 /8/; D. W. Swan 1964 /9/; H. Schnyders, S. A. Rice, L. Meyer 1966 /10/; H. D. Pruett, H. P. Broida 1967 /11/; B. Halpern, J. Lekner, S. A. Rice, R. Gomer 1967 /12/; L. S. Miller, S. Howe, W. E. Spear 1968 /13/).

Während in Helium und Neon die Driftbeweglichkeit klein und feldunabhängig war, zeigten Argon, Krypton und Xenon um etwa fünf Größenordnungen höhere Beweglichkeiten mit einem stark ausgeprägten Einfluß des elektrischen Feldes: die Driftgeschwindigkeit stieg bei kleinen Feldern proportional zur Feldstärke und wurde bei hohen Feldern feldunabhängig.

Eine theoretische Behandlung des Elektronentransportes in den Flüssigkeiten Argon, Krypton und Xenon wurde 1967 von M. H. Cohen und J. Lekner (/4/) vorgelegt. Die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichungen zeigte sich darin, daß die Feldabhängigkeit der Driftbeweglichkeit von Überschusselektronen in flüssigem Argon ohne justierbare Parameter berechnet werden konnte und gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen zeigte (/14/).

B. E. Springett, J. Jortner und M. H. Cohen (/5/) zeigten theoretisch, daß der energetisch stabilste Zustand eines Elektrons in flüssigem Helium und wahrscheinlich auch in Neon der in einer "Blase" von einigen 10^{-7} cm Radius ist, womit die niedrigen Beweglichkeiten in diesen Flüssigkeiten eine Erklärung finden.

In den Jahren 1968-1969 fanden vier Gruppen unabhängig voneinander schnelle Elektronen in Kohlenwasserstoffen (z. B. Tewari, G. R. Freeman /15/; R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis /16/; W. F. Schmidt, A. O. Allen /17/; E. E. Conrad, J. Silverman /18/). Die gemessenen Beweglichkeiten lagen zwar weit unter denen für Argon, Krypton oder Xenon, jedoch noch mindestens zwei Größenordnungen über denen für Ionen.

Die absolute Größe der Beweglichkeit und ihre Temperaturabhängigkeit in n-Hexan führten R. M. Minday, L. D. Schmidt und H. T. Davis zu dem Schluß, daß das Modell der freien Überschusselektronen in dieser Flüssigkeit nicht gültig ist (/19/). Die Daten legten vielmehr folgendes Bild nahe: die meiste Zeit ist das Elektron lokalisiert und nahezu immobil in einer Falle ("trap"), aus der es durch thermische Anregung für eine kurze Zeit in den freien Zustand mit hoher Beweglichkeit befördert werden kann.

Messungen bei höheren Feldstärken durch G. Bakale und W. F. Schmidt zeigten in Methan und in Äthan, den beiden einfachsten Kohlenwasserstoffen konträres Verhalten; während in Methan die Driftbeweglichkeit bei kleinen Feldstärken konstant und etwa genauso groß wie in Argon war, fiel sie oberhalb ca. 1,5 kV/cm ungefähr wie $F^{-0,5}$ ab; dagegen war die Elektronenbeweglichkeit in Äthan bei 195 °K von derselben Größenordnung wie in Hexan bei 300 °K, also etwa um den Faktor 1000 kleiner als in Methan, stieg jedoch oberhalb 100 kV/cm mit zunehmender Feldstärke an (/20/,/21/).

Tabelle 1 faßt die wichtigsten experimentellen Ergebnisse von Beweglichkeitsmessungen zusammen, wie sie vor Beginn dieser Arbeit vorlagen.

Tabelle 1: Driftbeweglichkeiten von Elektronen in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten			
Substanz	T in °K	μ in cm ² /Vs	Lit.
Argon	85	475	/13/
Krypton	117	1800	/13/
Xenon	163	1900	/13/
Methan	111	400	/20/
Tetramethyl-			
silan	296	90	/31/
Neopentan	296	70	/31/
Neohexan	296	10	/31/
n-Pentan	296	0,16	/31/
n-Hexan	296	0,07	/19/

Die in Flüssigkeiten produzierten Überschusselektronen sind sehr reaktiv. In unzureichend gereinigten Flüssigkeiten werden sie von elektronegativen Verunreinigungen wie z. B. Sauerstoff, Kohlendioxid o. ä. angelagert. Die Einfangquerschnitte sind extrem groß und sind der Grund, warum viele Experimente zur Beobachtung von Überschusselektronen nicht gelingen. Wenn man eine genügend gereinigte Flüssigkeit hat und eine Verunreinigung beimgt, kann man die Einfangreaktion studieren.

Die kürzlich von A. O. Allen, T. E. Gangwer und R. A. Holroyd publizierten Meßwerte (/22/) zeigen einen engen Zusammenhang zwischen den Reaktionskonstanten und den V_0 -Werten in den verschiedenen Kohlenwasserstoffflüssigkeiten.

G. Beck und J. K. Thomas (/23/) fanden einen Zusammenhang der von ihnen gemessenen Reaktionskonstanten mit der Elektronenbeweglichkeit in der Flüssigkeit. Während bei kleinen Beweglichkeiten die Reaktionskonstante proportional zu dieser ist, steigt sie bei höheren Werten nur noch

proportional zur Wurzel aus der Beweglichkeit.
Es folgten zwei Veröffentlichungen, in denen Modelle zur Erklärung der experimentellen Daten angeboten wurden. A. Henglein (/24/) und K. Funabashi und J. L. Magee (/25/) nehmen an, daß der Einfang des Elektrons vom freien Zustand erfolgt und das Franck-Condon-Prinzip für die Anlagerung bestimmend ist.

Dieser kurze Rückblick sollte helfen, die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen einzuordnen.

2. Bisherige Untersuchungen; Überblick

2.1. Experimentelle Verfahren

Die experimentell angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit unterscheiden sich je nach der Art der erhaltenen Information in direkte und indirekte. Entweder wird die Flugzeit der Elektronen über eine feste Driftstrecke als Funktion der Feldstärke gemessen oder die Leitfähigkeit. Diese ist bei Anwesenheit von n_i Ladungsträgern der i -ten Sorte pro Kubikzentimeter mit der Beweglichkeit μ_i und der Ladung e_i gegeben durch

$$(3) \quad \sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i$$

2.1.1. Indirekte Verfahren

Die Messung der Leitfähigkeitsänderung geschieht entweder in DC-Feldern oder mit Mikrowellen (= hochfrequente Wechselfelder).

Die Bewegungsgleichung eines freien Elektrons der Masse m in einem elektrischen Feld der Stärke F , das in x -Richtung verläuft, lautet

$$(4) \quad m\ddot{x} = eF - \frac{m\dot{x}}{\tau}$$

Hierbei bedeutet τ die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen und $m\dot{x}$ der mittlere bei einem Stoß übertragene Impuls und e die Elementarladung.

Im Falle zeitlich und räumlich konstanter Feldstärke bildet sich ein Gleichgewichtszustand aus, und der Term mit der zweiten Ableitung in Gl. (4) verschwindet. Nach Um-

ordnen erhält man wegen

$$v_d = \dot{x}$$

die Gleichung

$$(5) \quad \mu = \frac{e}{m} \tau$$

Aus Gl. (3) erhält man

$$(6) \quad \mu = \frac{g}{ne}$$

Indem man die Dichte der erzeugten Elektronen bestimmt, läßt sich durch Messung der durch sie verursachten Leitfähigkeit die Beweglichkeit berechnen.

M. G. Robinson und G. R. Freeman beschreiben eine Parallelplattenzelle, in der ein homogenes Feld durch anlegen einer Gleichspannung erzeugt wird. Die durch einen kurzen Blitz ionisierender Strahlung homogen erzeugten Ladungsträger driften zu ihrer entsprechenden Elektrode. Der gemessene Stromimpuls ist dann ein Maß für die Beweglichkeit, wenn die Beweglichkeit der Ionen wesentlich kleiner als die der Elektronen ist. Die Dichte der Ladungsträger, die sofortiger Rekombination nicht unterliegen, wird als Funktion der Feldstärke mit Hilfe der spezifischen Ionenausbeute ermittelt (G-Wert). Dann kann aus Gl. (6) die Beweglichkeit berechnet werden (/26/).

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß eine geringere Reinheit der Flüssigkeit als bei der Flugzeitmethode nötig ist. Andererseits beinhaltet sie viele Fehlerquellen, da mehrere Messungen und Extrapolationen erst kombiniert werden müssen.

Dasselbe gilt für die Technik der Absorption von Mikrowellen, wie sie von J. Warman, M. deHaas und A. Hummel beschrieben wird (/27/). Wenn die Frequenz der Mikro-

wellen klein ist gegen die Stoßfrequenz der Elektronen gemäß Gl. (5), wird ihre Intensität beim Durchgang durch eine Flüssigkeit mit Überschußelektronen gemäß

$$(7) \frac{I}{I_0} \sim \exp(-g \cdot \text{konst.})$$

abgeschwächt. Die Intensitätsänderung der Mikrowellen wird mit einem Detektor gemessen, dessen Ausgangsspannung proportional zur Wurzel der Mikrowellenintensität ist. Bei geringer Ladungsträgerkonzentration ist die Änderung der Ausgangsspannung des Detektors proportional zur Ladungsträgerbeweglichkeit.

2.1.2. Direkte Verfahren

Die verschiedenen direkten Verfahren zur Messung der Elektronenbeweglichkeit benutzen verschiedene Effekte zur Erzeugung der Elektronen in der Flüssigkeit. Vor- und Nachteile einer Meßtechnik hängen eng damit zusammen. Deshalb erscheint es sinnvoll, die Verfahren nach diesem Gesichtspunkt zu unterteilen.

a) Feldemission

Durch eine negative Spannung von einigen tausend Volt an einer Wolframspitze mit kleinem Krümmungsradius werden Elektronen aus dem Metall in die umgebende Flüssigkeit injiziert.

Da die Emission kontinuierlich ist und das elektrische Feld stark inhomogen, werden die Elektronen durch ein System von Gittern gezogen. Diese Gitter bestimmen durch die angelegten Potentiale einerseits das Feld im Drift-raum, andererseits wird durch ein Wechselfeld der kontinuierliche Strom in Ladungswolken zerteilt. Wenn die Frequenz des Wechselfeldes ein ganzzahliges Vielfaches der inversen Driftzeit ist, hat der am Kollektor aufgefangene Strom ein Maximum.

Die beiden wesentlichen Nachteile dieses Verfahrens ha-

ben ihre Ursache in der relativ großen Driftstrecke (ca. 1 cm) und der durch die Gitter entstehenden Feldinhomogenitäten: extrem hohe Reinheit der zu untersuchenden Flüssigkeit muß gefordert werden, und Messungen bei hohen Feldern (größer als etwa 10 kV/cm) sind unmöglich.

b) Photoeffekt

Lichtquanten, deren Energie höher ist als die Austrittsarbeit für Elektronen aus einem Metall, können zur Elektroneninjektion in die Flüssigkeit verwendet werden. Wenn vermieden werden soll, daß weitere elektronische Formung der Elektronenwolke wie in a notwendig ist, dann muß entweder der Lichtpuls kurz gegen die Driftzeit sein, oder er muß eine steile Flanke haben. Im ersten Fall erhält man einen Rechteckstromimpuls, dessen Länge gleich der Driftzeit ist. Im zweiten Fall steigt der Strom nach dem Einsetzen des Lichtpulses linear bis auf einen Plateauwert an, und die Driftzeit ist gleich dieser Anstiegszeit. (/19/).

c) Ionisierende Strahlung

Die Verwendung von ionisierender Strahlung zur Erzeugung von ÜberschüBelektronen in der Flüssigkeit bietet eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten, je nachdem welchen Typ Strahlung man benutzt oder welcher Teil des Meßvolumens ionisiert wird.

c1) Ionisation dünner Schichten

H. Schnyders, S. A. Rice und L. Meyer (/10/) beschreiben eine Meßzelle, auf deren Kathode ein relativ starker (4×10^{-4} Ci) α -Strahler aufgebracht ist. Damit haben sie eine quasikontinuierliche Ladungsträgererzeugung, und mit einer Zelle, ähnlich wie in a beschrieben, ließen sich Driftgeschwindigkeiten bei niedrigen Feldstärken messen.

Ist das Präparat schwach genug (ca. 10^{-6} Ci), so daß die MeBelektronik Einzelpulse auflösen kann, kann man nur bei hohen Feldstärken messen; denn die hohe Ionisations-

dichte bei der Abbremsung eines α -Teilchens in einer Flüssigkeit begünstigt Rekombination, so daß es nur mit hohen Feldern oberhalb ca. 10 kV/cm möglich ist, eine genügende Zahl von Ladungsträgern zur Anode zu ziehen (/9/,/11/).

Bestrahlt man eine dünne Schicht der Flüssigkeit vor der Hochspannungselektrode mit einem kurzen Impuls von γ -Quanten einer Roentgenröhre (/28/) oder eines gepulsten Beschleunigers (/17/), ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie in b beschrieben; nur kann man hier durch entsprechende Polung des äußeren elektrischen Feldes die Wanderung der positiven und der negativen Ladungsträger getrennt beobachten. Die geringe Ionisationsdichte erlaubt Messungen bei hohen und bei niedrigen Feldern.

c2) Ionisation des ganzen Volumens

Man kann die Probleme der Zellpositionierung und der Strahlkollimierung ausschalten, indem man das ganze Volumen zwischen den Elektroden bestrahlt (/17/,/20/).

Bei einem Elektrodenabstand von etwa 1 mm sind die Driftzeiten kurz, und damit kommt man mit wesentlich geringeren Reinheiten gegenüber den oben erwähnten Gitterzellen aus; auch können Feldinhomogenitäten zum großen Teil vermieden werden, so daß Messungen bis zu Feldstärken oberhalb 100 kV/cm möglich werden. Diese Methode hat die meisten Vorteile und bietet sich dort an, wo ein gepulster Beschleuniger zur Verfügung steht.

2.2. Theoretisches

Es gibt keine Theorie, die den Elektronentransport in allen unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten beschreibt. Zur Interpretation der Meßwerte der hier betrachteten Flüssigkeiten gibt es jedoch zwei Modelle, das der freien und das der zeitweise lokalisierten Elektronen.

Es wird im folgenden von freien Elektronen gesprochen werden, wenn die Größe der Beweglichkeit wie auch in der Gasphase nur durch Stöße zwischen den Elektronen und den Atomen oder Molekülen der Flüssigkeit bestimmt wird. Bei Beweglichkeiten unterhalb $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wird Lokalisation an einem oder mehreren Molekülen vermutet.

2.2.1. Freie Elektronen

Die Theorie von M. H. Cohen und J. Lekner (/4/) ist gültig für die flüssigen Edelgase Argon, Krypton und Xenon und in einer Erweiterung von R. M. Minday, L. D. Schmidt und H. T. Davis (/29/) auch für molekulare Flüssigkeiten, in denen hohe Elektronenbeweglichkeiten gemessen werden.

Der Gültigkeitsbereich des Modells freier Elektronen ist mit dem der Boltzmannschen Transportgleichung identisch (/4/); aber es ist nicht klar, ob die Bedingung für die Anwendung der Einzelstreuungsnaherung (: die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Streuprozessen darf nicht klein sein gegen die de-Broglie-Wellenlänge des Elektrons) eine hinreichende Bedingung für die Anwendbarkeit der Transportgleichung ist.

Im Jahre 1905 erschien eine Abhandlung von H. A. Lorentz über Elektronenbewegung in Metallen (/30/), deren Gleichungen für Metalle zwar nicht richtig sind, dafür aber für Überschußelektronen in Nicht- und Halbleitern, wenn Elektron-Elektron-Wechselwirkung vernachlässigbar ist. Die Berechnungen führen zu einer Gleichung, die die

Beweglichkeit μ der Elektronen mit ihrer mittleren freien Weglänge für Stöße Λ korreliert. Lorentz beginnt mit einem Ansatz für die Geschwindigkeitsverteilung bei einem schwachen äußeren Feld:

$$(8) \quad f = f_0 + f'$$

Der erste Term der rechten Seite repräsentiert die isotrope Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung, der zweite ist eine durch das Feld hervorgerufene kleine Störung, die die Drift in Feldrichtung beschreibt. Zum Zeitpunkt t sei im Phasenraumelement um (r, v) die Geschwindigkeitsverteilung gegeben durch

$$(9) \quad f(r, v, t)$$

Nach dem infinitesimalen Zeitintervall dt geht diese über in

$$(10) \quad f(r+dr, v+dv, t+dt)$$

Die Zahl der Elektronen, die durch Stöße im Intervall zwischen t und $t+dt$ verlorengegangen sind, sei durch

$$(11) \quad a dt = n \sigma f(v) v dt$$

gegeben. Dabei ist n die Dichte der Streuzentren mit dem Streuquerschnitt σ . Aus anderen Phasenraumelementen sind durch Stöße neue Elektronen hinzugekommen:

$$(12) \quad b dt = n \sigma f(v') v' dt$$

Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$(13) \quad f(r, v, t) + (b-a) dt = f(r+dr, v+dv, t+dt)$$

Diese Gleichung kann auch geschrieben werden:

$$(14) \quad b-a = \frac{\partial f}{\partial v} d\dot{v} + \frac{\partial f}{\partial r} dv + \frac{\partial f}{\partial t}$$

Im Gleichgewichtszustand müssen beide Seiten von Gl. (14) identisch gleich Null sein.

H. A. Lorentz setzte voraus, daß

- a) nur elastische Stöße mit energieunabhängigem Wirkungsquerschnitt vorkommen,
- b) die durch das äußere Feld bewirkte Änderung der Maxwell'schen Verteilung eine kleine Korrektur ist,
- c) die Elektronenmasse klein ist gegen die der Stoßpartner und
- d) Elektron-Elektron-Stöße nicht vorkommen.

Unter diesen Annahmen leitete er für die Geschwindigkeitsverteilung ab:

$$(15) \quad f = f_0 \left(1 + \frac{v_x}{v} \frac{\Lambda e F}{kT} \right)$$

Hierbei ist $\Lambda = (ne)^{-1}$ die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen und v_x die Driftgeschwindigkeit.

Die Zahl der Elektronen, die durch eine senkrecht zur Feldrichtung (also in der y-z-Ebene) aufgestellte Einheitsfläche pro Zeiteinheit hindurchtreten, berechnet sich zu

$$(16) \quad p = \int_0^\infty v_x f dv$$

Die Leitfähigkeit ist gegeben durch

$$(17) \quad g = \frac{p e}{F}$$

Indem man (15) in (16) einsetzt, das Integral löst, p in (17) einsetzt und Gl. (3) berücksichtigt, erhält man

$$(18) \quad \mu = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{mkT\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e \Lambda$$

Setzt man für Λ in Gl. (18) $\lambda \cdot \lambda/2\pi$ ein, wobei λ die de-Broglie-Wellenlänge eines thermischen Elektrons ist, erhält man als untere Grenze für die Gültigkeit des Ansatzes der Boltzmannschen Transportgleichung

$$(19) \quad \mu = 4000 \cdot T^{-1}$$

Dabei ist μ in cm^2/Vs und T in $^\circ\text{K}$ einzusetzen.

Abb. 1 zeigt die Beweglichkeitswerte der Flüssigkeiten aus Tabelle 1 als Funktion der Temperatur in doppelt-logarithmischer Darstellung (Argon, Krypton und Xenon nach Ref. /13/, Methan nach Ref. /20/, Tetramethylsilan, Neopentan, Neohexan und n-Pentan nach Ref. /31/, n-Hexan nach Ref. /19/) sowie die mit Gl. (19) berechnete Grenzlinie. Die Punkte oberhalb der Grenzlinie deuten auf eine Gültigkeit des Modells freier Elektronen hin; für Neohexan ist eine eindeutige Entscheidung noch nicht möglich; in n-Pentan und n-Hexan sind die Beweglichkeiten so niedrig, daß Lokalisation zu vermuten ist.

M. H. Cohen und J. Lekner (/4/) erweiterten die soeben skizzierte Theorie auch auf den Fall, daß Annahme b von Lorentz nicht mehr berechtigt ist. Dieses gelang durch Entwicklung der Verteilungsfunktion nach Legendreschen Polynomen in zweiter Ordnung. Als Konsequenz davon tritt eine zweite Streulänge auf, die mit der aus Gl. (15) verknüpft ist durch

$$(20) \quad \Lambda_s = S(k) \Lambda$$

Darin ist $S(k)$ der Strukturfaktor der Flüssigkeit, der ein Maß für die Nahordnung ist und näherungsweise bei kleinen Wellenzahlen oder Energien gegeben ist durch

$$(21) \quad S(0) \approx kTn\chi_T$$

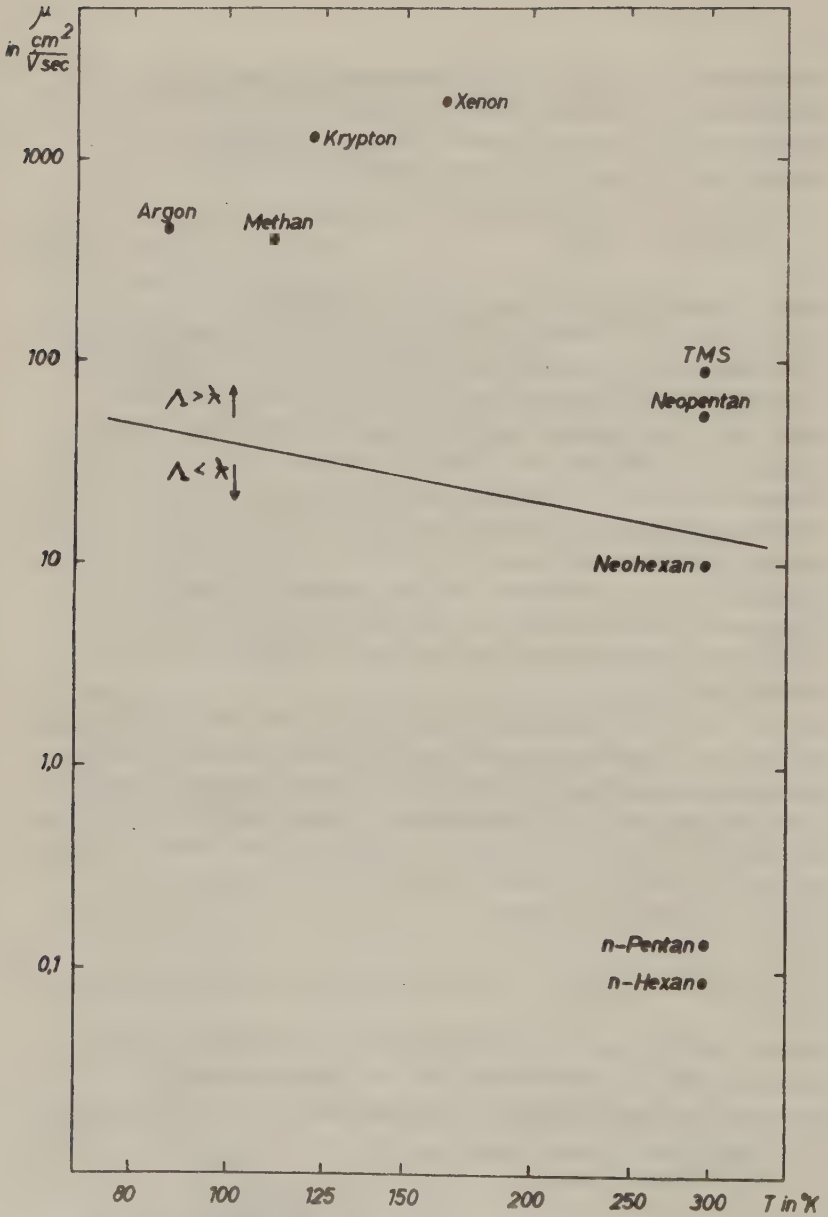


Abb. 1: Zur Gültigkeit des Modells freier Elektronen

Darin bedeuten n die Zahlendichte der Atome oder Moleküle in der Flüssigkeit und χ_T die isotherme Kompressibilität.

J. Lekner (/14/) berechnete Λ und Λ_0 aus Gasphasendaten und daraus $f(v)$. Mit den beiden Termen der Geschwindigkeitsverteilung lassen sich über die Beziehungen

$$(22) \quad v_0 = \frac{1}{3} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \frac{\int_0^\infty x f(x) dx}{\int_0^\infty x^2 f_0(x) dx}$$

und

$$(23) \quad \varepsilon = kT \frac{\int_0^\infty x^2 f_0(x) dx}{\int_0^\infty x^2 f(x) dx}$$

Driftgeschwindigkeit und mittlere Elektronenenergie in Abhängigkeit von der äußeren Feldstärke berechnen. Die gute Übereinstimmung mit den Meßwerten von Miller, Howe und Spear (/13/), die erst im folgenden Jahr publiziert wurden, zeigte eindrucksvoll die Qualität der Theorie. Eine Deutung der Tatsache, daß in den flüssigen und festen Edelgasen Argon, Krypton und Xenon eine Sättigung der Driftgeschwindigkeit bei höheren Feldstärken beobachtet wurde, wurde von W. E. Spear und P. G. Le Comber (/32/) publiziert. Sie gingen von der Theorie heißer Elektronen von W. Shockley (/33/) aus und zeigten, daß eine energieabhängige effektive Masse der Überschußelektronen bei entsprechender Parameterwahl die Meßwerte gut approximiert.

Einen Zusammenhang zwischen v_0 und der Streulänge Λ_0 geben B. E. Springett, J. Jortner und M. H. Cohen (/5/) an. Der Energiesatz lautet

$$(24) \quad v_0 = T + U_p$$

Darin ist T eine kinetische Energie und U_p die Polarisationsenergie des um ein Elektron polarisierten Mediums, dessen Moleküle die mittlere Polarisierbarkeit α haben:

$$(25) \quad U_p = -\frac{3\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r_s^4} \left[\frac{8}{7} + \frac{1}{1+(8\pi n\alpha/3)} \right]$$

Hier ist r_s der Radius der Kugel, deren Volumen jedem Molekül im Mittel zur Verfügung steht:

$$(26) \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

Die kinetische Energie T entspricht einer Wellenzahl k gemäß

$$(27) \quad T = \frac{(\hbar k)^2}{2m}$$

Mit Hilfe der Randbedingung für die Wellenfunktion in einer Wigner-Seitz-Zelle

$$(28) \quad \tan(kr_s - ka) = kr_s$$

läßt sich die Streulänge a berechnen. Diese dient zur Bestimmung von Λ_0 nach der Beziehung

$$(29) \quad \Lambda_0 = (4\pi na^2)^{-1}$$

Die geschilderten Zusammenhänge gelten in Edelgasflüssigkeiten, können nach K. Fueki, D. F. Feng und L. Kevan (/34/) formal aber auch auf molekulare Flüssigkeiten angewendet werden.

2.2.2. Modell der lokalisierten Elektronen

Der Einfluß der Temperatur auf die Driftbeweglichkeit des negativen Ladungsträgers in n-Hexan wird durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$(30) \quad \mu = \mu_0 \exp(-A/kT)$$

Darin sind $\mu_0 = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $A = 0,2 \text{ eV}$ (/29/).

Diese Art der Abhängigkeit wird gedeutet durch die Existenz zweier Energiezustände der Elektronen, eines niedrigeren, lokalisierten und eines höheren, beweglichen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im energetisch höher liegenden freien Zustand wird durch den Boltzmann-Faktor beschrieben.

Über die Ursache des lokalisierten Zustandes konnten bisher nur Negativaussagen gemacht werden:

- a) Die Berücksichtigung inkohärenter Streuung in der Cohen-Lekner-Theorie reicht nicht aus, um die niedrige Beweglichkeit und die Temperaturabhängigkeit in n-Hexan zu erklären.
- b) Anlagerung an einzelne Moleküle erscheint unwahrscheinlich, da in der Gasphase bei kleinen Drucken keine derartige Lokalisation beobachtet wird. Die Elektronenfalle muß nach Minday, Schmidt und Davis (/35/) eine kollektive Eigenschaft sein.
- c) Fallenbildung nach der Idee des Landauschen Polarons ist wohl auszuschließen, da das Potential

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} (\epsilon_{stat}^{-1} - \epsilon_{opt}^{-1})$$

in Kohlenwasserstoffen wegen des geringen Unterschiedes zwischen der Dielektrizitätskonstanten bei hohen Frequenzen ϵ_{opt} und in statischen Feldern ϵ_{stat} nur sehr flach ist.

Zu dieser Unsicherheit über die physikalische Natur der Fallen kommt noch die Existenz zweier Modelle hinzu, die beide die gemessenen niedrigen Beweglichkeiten und die Temperaturabhängigkeit erklären können (/35/). Der Unterschied zwischen den Modellen besteht darin, daß im einen Fall die Aufenthaltsdauer des Elektrons im freien Zustand τ_f groß genug ist, um auch eine Beweglichkeit zu definieren, während im anderen Fall das Elektron eine kürzere Zeit im freien Zustand ist, als der mitt-

leren Zeit zwischen zwei beweglichkeitsbestimmenden Kollisionen entspricht:

Modell a: $\tau < \tau_f$ ("trapping")

Modell b: $\tau > \tau_f$ ("hopping")

Die mittlere Beweglichkeit im Falle des "trapping"-Modells ergibt sich zu

$$(31) \quad \mu = \frac{\mu_f \tau_f + \mu_i \tau_i}{\tau_f + \tau_i}$$

Folgende drei Annahmen sind sinnvoll:

i) $\tau_i = \tau_{i0} \exp(A/kT)$

ii) $\mu_f \tau_f \gg \mu_i \tau_i$

iii) $\tau_i \gg \tau_f$

Mit dem Ansatz für die Aufenthaltsdauer im lokalisierten Zustand (i) und den Ungleichungen (ii) und (iii) erhält man

$$(32) \quad \mu = \mu_f \frac{\tau_f}{\tau_{i0}} \exp(-A/kT)$$

Es wird allgemein vermutet, daß auf die Beweglichkeit im freien Zustand das Modell der freien Elektronen angewendet werden kann (Gln. (5) und (18)). Wenn τ_f und τ_{i0} größenordnungsmäßig gleich sind, scheint wegen des im n-Hexan gefundenen Wertes von $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für den präexponentiellen Faktor diese Annahme durchaus gerechtfertigt.

Ein starkes elektrisches Feld erniedrigt in Feldrichtung den zu überwindenden Potentialwall, und bei hohen Feldern sollte die Beweglichkeit der Beziehung

$$(33) \quad \mu = \mu_f \frac{\tau_f}{\tau_{i0}} \exp\left(\frac{A - eFr}{kT}\right)$$

folgen (/36/). Darin ist r der mittlere Radius einer Falle.

Für die Ableitung der Beweglichkeitsgleichung im Falle der Gültigkeit des "hopping"-Modells beginnt man mit dem Bild des stochastisch von Falle zu Falle hüpfenden Elektrons. Für den Diffusionskoeffizienten gilt dann (/37/)

$$(34) \quad D = \lambda^2 \nu$$

Dabei sind λ die mittlere Sprungweite und ν die Sprungfrequenz. Im Falle thermischer Aktivierung der Sprünge gilt

$$(35) \quad \nu = \nu_0 \exp(-E_J/kT)$$

Die Nernst-Einstein-Relation verknüpft den Diffusionskoeffizienten mit der Elektronenbeweglichkeit nach der Gleichung (s. z. B. /38/)

$$(36) \quad D/\mu = kT/e$$

Durch Kombination der Gleichungen (34) bis (36) erhält man

$$(37) \quad \mu = \frac{\lambda^2 e}{kT} \nu_0 \exp(-E_J/kT)$$

Ein äußeres elektrisches Feld erhöht die Sprungfrequenz in Feldrichtung und erniedrigt sie gegen diese, so daß die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit beschreibbar ist durch

$$(38) \quad \mu = \frac{\lambda^2 e}{kT} \nu_0 \exp(-E_J/kT) \frac{\sinh(eF\lambda/2kT)}{eF\lambda/2kT}$$

Diese Gleichung wurde von B. G. Bagley abgeleitet (/39/).

Interessanterweise ist Gl. (38) identisch mit dem Aus-

druck, den A. L. Efros (/40/) für das kleine Polaron von T. Holstein (/41/) erhält. Auch J. G. Austin und N. F. Mott (/42/) erzielen das gleiche Resultat für ein parabolisches Polaron-Potential.

Die nicht zufriedenstellende Situation in Bezug auf ein Verständnis des Elektronentransports in flüssigen Kohlenwasserstoffen und besonders auf die Natur des lokalisierten Zustandes erfordert weitere Messungen, die die physikalische Natur der Falle erkennen lassen oder zumindest eine Entscheidung ermöglicht, welches Modell anzuwenden ist.

Inwieweit Hochfeldmessungen wie die von Schmidt und Bakale in Äthan (/21/) zur Klärung dieser Fragen beitragen können, kann noch nicht entschieden werden. Auf jeden Fall gestatten solche Messungen eine Aussage über einen weiteren Parameter, z. B. bei Erklärung der Daten durch das hopping-Modell über die Sprungweite. In flüssigem Äthan hat sie die Größe von etwa $40 \text{ \AA}$. Das darf als erste direkte Bestätigung der Tatsache gewertet werden, daß die Lokalisation ein kollektives Phänomen ist; denn ein Elektronensprung über eine solche Distanz als Tunnelprozeß erscheint bei einer Potentialhöhe von etwa $0,1 \text{ eV}$ sehr unwahrscheinlich. Interpretiert man den Anstieg durch Gl. (33), so erhält man $r = 20 \text{ \AA}$. Dieses ist ebenfalls unvereinbar mit einer Lokalisation an einem Molekül.

Weitere Messungen insbesondere des Einflusses der Temperatur auf die Feldabhängigkeit der Beweglichkeit sind nötig, um näheres über Transportmechanismen aussagen zu können.

2.2.3. Elektroneneinfang

Betrachtet man Elektronen in einer Flüssigkeit als eine gelöste chemische Substanz, so kann man die chemischen Reaktionen untersuchen, um die Eigenschaften der Elektroden näher kennenzulernen.

Die einfachste Reaktion eines Elektrons ist die Anlagerung an ein Molekül S:



Die umfangreichen experimentellen Untersuchungen führten bisher zu zwei theoretischen Modellen.

A. Henglein (/24/) setzt an, daß für den Einfang des Elektrons das Franck-Condon-Prinzip gültig ist. Wenn die Verweilzeit des Elektrons innerhalb des Reaktionsradius R um den Fänger lang genug ist, wird die Größe der Reaktionskonstanten praktisch nur durch die Diffusionskonstante des Elektrons bestimmt:

$$(40) \quad k = 4\pi DR$$

Während dieses in Flüssigkeiten mit niedriger Beweglichkeit dazu führt, daß nahezu alle Fänger dieselbe Reaktionskonstante haben, ist in Flüssigkeiten hoher Beweglichkeit für den Einfang der Grad der Überlappung von besetzten Elektronenzuständen in der Flüssigkeit mit unbesetzten im Fängermolekül die für den Einfang bestimmende Größe.

K. Funabashi und J. L. Magee (/25/) sind im Falle niedriger Beweglichkeit derselben Ansicht wie A. Henglein, daß die Größe der Reaktionskonstanten durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrons bestimmt ist und daß bei großer Driftbeweglichkeit der Übergang vertikal, d. h. ohne Änderung der Molekülstruktur erfolgt. Dort jedoch unterscheiden sie zwei Fälle: entweder ist die Elektronenaffinität für einen vertikalen Übergang positiv, d. h. es wird beim Einfang Energie frei (z. B. bei CCl_4 in Tetramethylsilan), oder sie ist negativ, und es muß ein Potentialwall überwunden werden (z. B. bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ in Neopentan). Im ersten Fall wird die Reaktions-

konstante viel größer sein als im zweiten. wenn die Reaktionskonstante auf zu der Übergangswahrscheinlichkeit proportionale Größen zurückgeführt werden kann, erscheint es sinnvoll, nach dem Wirkungsquerschnitt dieser Reaktion zu fragen. Es steht zu hoffen, daß die absolute Größe des Wirkungsquerschnittes detailliertere Aussagen zuläßt als die Diskussion einer sekundären Größe wie der Reaktionskonstanten.

2.2.4. Korrelationen zwischen V_0 und μ

Eine Theorie der Überschußelektronen in Kohlenwasserstoffen und flüssigen Edelgasen wird auch daran gemessen, wie gut sie die experimentell beobachteten Größen erklären kann. Daher muß sie auch eine Berechnung der beiden wichtigsten experimentellen Meßgrößen erlauben, nämlich V_0 und μ .

R. A. Holroyd (/43/) fand empirisch für Kohlenwasserstoffe einen Zusammenhang der Form

$$(41) \quad \mu = \mu_0 \exp(-BV_0)$$

und Messungen der Elektronenaffinität von R. A. Holroyd und W. Tauchert in Mischungen von Neopentan und n-Hexan ergaben (/44/)

$$\mu_0 = 0,34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$B = 15,2 \text{ (eV)}^{-1}$$

Sie stellten fest, daß diese Parameter auch näherungsweise für andere, reine Kohlenwasserstoffe gültig sind. Die zugrundeliegenden Ideen sind folgende:

- a) Die energetische Lage des lokalisierten Zustandes ist in allen Kohlenwasserstoffen praktisch gleich.
- b) Die Beweglichkeit im Leitungsband ist unabhängig vom betrachteten Kohlenwasserstoff.
- c) Die Aktivierungsenergie ist der für die Größe der Beweglichkeit bestimmende Parameter; ihr Wert ist durch den energetischen Unterschied zwischen V_0 und dem lokalisierten Zustand gegeben.

Die beiden bisher veröffentlichten Theorien über die Natur des lokalisierten Zustandes, das "Blasenmodell" von R. Schiller (/45/) und die "effective medium theory" von N. R. Kestner und J. Jortner (/46/) liefern zwar qualitativ den experimentell gefundenen Trend; quantitativ ist die Übereinstimmung jedoch unbefriedigend. Der Grundgedanke beider Theorien ist derselbe, der zu dem Ansatz von R. A. Holroyd führte. Sie unterscheiden sich aber voneinander im dreidimensionalen Bild des lokalisierten Zustandes. Während bei Schiller das Potential Kugelsymmetrie hat und in ein Kontinuum hoher Beweglichkeit eingebettet ist, besteht bei dem Modell von Kestner und Jortner die Flüssigkeit aus für das Elektron "undurchsichtigen" und "durchsichtigen" Bereichen irgendwelcher Form und Größe, deren relative Häufigkeit durch einen Mischungsparameter erfaßt wird.

3. Aufgabenstellung

- a) Die Messung der Driftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke in flüssigem Argon, Krypton und Xenon soll durch Vergleich mit Literaturwerten zeigen, ob das benutzte Verfahren geeignet ist, Driftdaten im Feldstärkebereich zwischen ca. 10 V/cm und ca. 10^5 V/cm zu ermitteln.
- b) Die Messung der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Elektronendriftbeweglichkeit in molekularen Flüssigkeiten erlaubt eine Aussage darüber, ob die Elektronen "frei" oder zeitweise "lokalisiert" sind.
Im zweiten Fall kann das "hopping"-Modell (s. Gl.(38)) auf seine Anwendbarkeit getestet werden, indem untersucht wird, ob sich mit einem vertretbaren Satz von Parameterwerten die Driftgeschwindigkeit über größere Bereiche von Feldstärke und Temperatur beschreiben läßt. Derartige Untersuchungen an den einfachsten Alkanen sind möglicherweise geeignet, den Einfluß der Molekülstruktur auf die physikalische Natur der Falle erkennbar werden zu lassen.
- c) Die Ergebnisse des Studiums von Elektroneneinfangreaktionen können mit Hilfe eines geeigneten Modells für den Elektronentransport möglicherweise auf den Wirkungsquerschnitt reduziert werden, welcher eine Aussage über den Einfangmechanismus erlauben könnte.
- d) Eine den Schwarm-Experimenten in der Gasphase vergleichbare Messung könnte die Wechselwirkung zwischen Elektronen und einzelnen Molekülen in der Flüssigkeit erfassen. Es ist möglich, daß die Eigenschaft einiger Kohlenwasserstoffe, Fallen zu bilden, durch die Besonderheiten dieser Wechselwirkung bedingt ist.

4. Experimentelles

4.1. Vorbemerkungen

Driftmessungen an Elektronen in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten sind nur in hochgereinigten Substanzen möglich. Es wurden Messungen in folgenden Flüssigkeiten durchgeführt:

in Argon bei 87 °K,

in Krypton bei 120 °K,

in Xenon bei 165 °K,

in Äthan bei 110 und bei 140°K,

in Propan bei 140, 163, 195, 238, 253 und 263 °K,

in Butan bei 238, 250, 278 und 297°K,

in Pentan bei 296, 300, 311, 321 und 332 °K,

in Tetramethylsilan (TMS) bei 200 und 296°K,

in Tetramethylgermanium (TMG) bei 200 und 296°K,

in Neohexan bei 200 und 296 °K,

in Isooktan bei 195, 221 und 296 °K und

in Cyclopentan bei 202, 222, 251, 278 und 296 °K.

In diesem Abschnitt werden Vorbereitung und Durchführung der Messungen beschrieben. Zu den Vorbereitungen gehören Reinigung und, falls in Mischungen gemessen werden sollte, die quantitative Darstellung von Mischungen. Der Grad der notwendigen Reinheit hängt natürlich vom verwendeten Meßprinzip ab.

4.2. Meßmethodik und Meßzellen

4.2.1. Beweglichkeit

Meßmethode und Meßzellen waren dieselben wie von W. F. Schmidt und G. Bakale beschrieben (/21/).

In einem praktisch homogenen Feld zwischen zwei parallelen Plattenelektroden befindet sich die Flüssigkeit, in der die Elektronenbeweglichkeit gemessen werden soll (s. Abb. 2).

Die Meßzelle besteht aus Pyrex-Glas mit einem Hoke-Ventil Nr. 4554 und einem fettfreien Schliff mit O-Ring, durch den die Zelle an die Vakuumapparatur, in der die Reinigung der Flüssigkeit erfolgt, angeschlossen werden kann. Der Elektrodenabstand wurde mit einem Meßmikroskop auf $1/20$ mm genau bestimmt. Die Hochspannungszuführung wurde mit einer isolierenden Flüssigkeit gegen Spitzenentladungen geschützt.

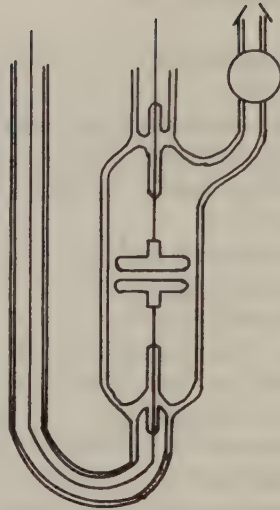


Abb. 2: Meßzelle

Abb. 3 zeigt schematisch den Meßaufbau. Die mit einem kurzen Blitz der Bremsstrahlung eines 15-MeV-Elektronen-Linearbeschleunigers von 5 bis 100 ns Dauer erzeugten homogen verteilten positiven und negativen Ladungsträger driften im elektrischen Feld und verursachen einen Stromimpuls, der verstärkt und auf den Eingang eines vom Linac-Puls getriggerten Oszillographen gegeben wird.

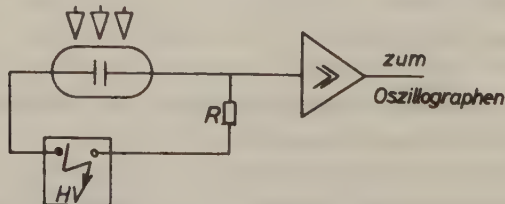


Abb. 3: Schematischer Meßaufbau

Im Idealfall fällt der Ionisationsstrom $i(t)$ der Elektronen und der positiven Ionen zeitlich linear ab nach der Gleichung

$$(42) \quad i(t) = i_0 \left(1 - \frac{t}{t_d}\right)$$

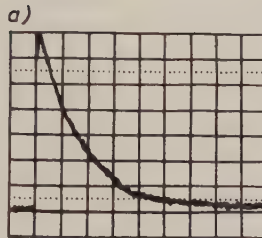
$$\text{für } t \leq t_d = \frac{d^2}{\mu U}$$

Dabei ist d der Elektrodenabstand, U die angelegte Spannung, i_0 die Stromstärke bei Ende des Strahlpulses. Abb. 4b zeigt ein Beispiel (gemessen in Butan bei 296 °K und 12 kV an 0,5 mm, entsprechend 240 kV/cm).

In den untersuchten Flüssigkeiten liegt die Beweglichkeit der positiven Ionen mindestens eine Größenordnung unterhalb der für Elektronen, so daß der von der Drift der positiven Ladungsträger verursachte Stromimpuls in Bezug auf Zeit und Amplitude klar von dem Elektronensignal getrennt ist.

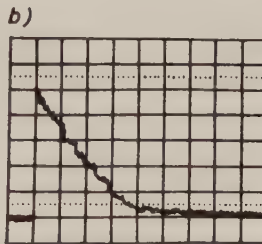
Falls die Flüssigkeit noch zuviel elektronegative Verunreinigungen enthält, so daß Elektroneneinfang während der Driftzeit nicht vernachlässigbar ist, beobachtet man einen Stromimpuls der Form

$$(43) \quad i(t) = i_0 \left(1 - \frac{t}{t_d}\right) \exp(-kE t)$$



1 μ s pro div.

Abb. 4: Elektronenabnahme durch
Anlagerung und Drift (a),
bzw. nur durch Drift (b)



200 ns pro div.

Darin bedeutet k die bimolekulare Reaktionskonstante, und $[S]$ steht für die Konzentration der elektronegativen Verunreinigung. Ein Beispiel zeigt Abb. 4a (gemessen in Butan bei 296 °K und 2 kV an 0,5 mm, entsprechend 40 kV/cm). Charakteristisch für diesen Fall ist, daß sich die Form des Impulsabfalles mit zunehmender Spannung verändert (s. Abb. 4a und Abb. 4b).

Häufig wurde beobachtet, daß die Form des beobachteten Impulses nicht mehr von der angelegten Spannung abhing. Dann kann die Abnahme des Elektronenstroms durch Neutralisation vernachlässigt werden, und der Stromimpuls wird dargestellt durch

$$(44) \quad i(t) = i_0 \exp(-k[S]t)$$

Es gibt noch eine weitere Art des Signalabfalls, die durch Volumenrekombination zwischen Elektronen und positiven Ionen hervorgerufen wird. Dieser Abfall ist von der Form

$$(45) \quad i(t) = (i_0 + \alpha t)^{-1}$$

Es bedeutet α , den Rekombinationskoeffizienten. In diesem Fall kann durch Variation der Pulsdosis des Beschleunigers die Zeitkonstante des Abfalls variiert werden.

Von der Form des Impulses her kann Volumenrekombination nach Gl. (45) nur durch eine genaue Analyse von der durch Gl. (44) beschriebenen Situation unterschieden werden. Bei der geringen verwendeten Pulsdosis von 1 mrad oder weniger wurde Rekombination nur in den Flüssigkeiten mit hoher Elektronenbeweglichkeit wie Argon, Krypton und Xenon beobachtet und durch weitere Reduktion der Strahlintensität vermieden. Da der Rekombinationskoeffizient α , proportional zur Beweglichkeitssumme beider Ladungsträger ist, spielte er bei

Messungen in Kohlenwasserstoffen mit niedriger Beweglichkeit keine Rolle.

wurde ein linearer Stromabfall beobachtet, so konnte nach Gl. (42) die Driftzeit direkt ermittelt werden. Wenn jedoch der Elektroneneinfang so wirkungsvoll war, daß nicht einmal eine Variation des Abfalls durch Änderung der Spannung beobachtet wurde, war eine Messung unmöglich, und die Flüssigkeit mußte intensiver gereinigt werden.

In den flüssigen Edelgasen Argon, Krypton und Xenon war die Messung der Driftgeschwindigkeit auch bei hohen Feldern erschwert. Denn die Elektronen werden ja praktisch im ganzen Volumen der Zelle und nicht nur im Spalt erzeugt. Das Feld ist zwischen den Platten am größten, und bei feldunabhängiger Beweglichkeit ist der dort erzeugte Stromimpuls i_1 größer als der durch Drift von Elektronen an anderen Stellen der Zelle entstehende i_2 . In den genannten Edelgasen ist im Bereich der Sättigungsgeschwindigkeit jedoch i_1 konstant, während i_2 noch mit der Spannung größer wird, da in den Randbereichen das elektrische Feld kleiner ist.

Diese Verhältnisse sind in Abb. 5 dargestellt. In Abb. 5a (25 V an 1 mm in Argon) ist der Impulsabfall praktisch linear ohne eine wesentliche Verschiebung der Grundlinie. Abb. 5b zeigt den gemessenen Impuls bei 3 kV an 1 mm. Die Drift der Elektronen zwischen den

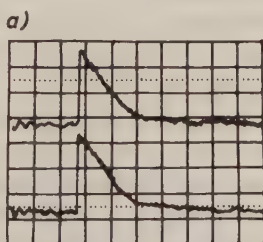
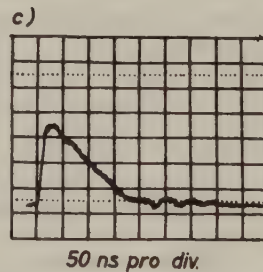
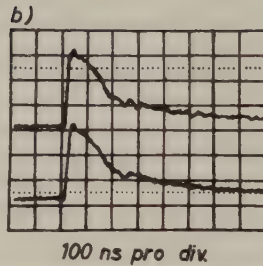


Abb. 5: Beitrag der Elektronen außerhalb des Spaltes; siehe Text

Platten ist nach ca. 200 ns beendet; der Impuls i_2 beginnt i_1 an Amplitude zu überwiegen.

Abb. 5c zeigt den Stromimpuls bei 15 kV an 1 mm bei Anwesenheit von Schwefelhexafluorid in einer Konzentration von $0,35 \times 10^{-6}$ M. Der Abfall ist linear, da SF_6 in Argon bei hohen Feldern ein schlechter Fänger ist (s. Abschnitt 5). Da die Elektronen jedoch bei niedrigen Feldern (außerhalb des Spaltes) sehr effektiv angelagert werden und damit für den Ladungstransport im Bereich von 100 ns verschwinden, wird i_2 nicht beobachtet.

Die benutzten Zellen hatten Elektrodenabstände zwischen 0,1 und 1 mm. Die größeren Driftstrecken eigneten sich besser in Flüssigkeiten hoher Beweglichkeit, da bei gleicher Feldstärke mit geringerer Pulsdosis ein höherer Impuls erzielt wird. Elektrodenabstände unterhalb 0,3 mm eigneten sich nur schlecht zu Beweglichkeitsmessungen.



Die verwendeten Elektrodenmaterialien waren Aluminium, rostfreier Edelstahl und elektrolytisch mit Gold überzogenes Messing. Aluminium zeigte unerwünschte Eigenschaften bei höheren Spannungen. So erfolgte z. B. in n-Pentan bei Raumtemperatur ein Durchschlag bei 4 kV an einem Spalt von 0,5 mm. Die Lebensdauer der Elektronen in Bezug auf Anlagerung an Restverunreinigungen war danach von ca. 2 μ s auf 0,2 μ s reduziert. Nach 15-minütiger Bestrahlung an der 20-kCi-Co⁶⁰-Quelle (s. Abschnitt 4.3.1.3.) war die Lebensdauer wie vor dem Durchschlag. Beim Hochdrehen der Spannung erfolgte bei 3,5 kV wiederum ein Durchschlag. In einer Zelle mit Edelstahlelektroden lag die Durchschlagsspannung bei 14 kV.

Die mit Gold überzogenen Elektroden hatten den Edelstahlelektroden vergleichbare Eigenschaften, sind aber wegen der geringen Härte leichter zu polieren. Wenn eine Flüssigkeit in der Zelle gewesen war, die zur Nachreinigung noch an der Kobaltquelle bestrahlt worden war (s. Abschnitt 4.3.1.3.), erwies sich eine knapp einminütige Entladung zwischen den Platten nach dem Evakuieren auf etwa 10^{-5} Torr als nützlich. Es trat ein Druckanstieg auf, der wohl auf das Abdampfen von Oberflächenschichten aus adsorbierten Verunreinigungen zurückzuführen ist. Durch eine derartige Behandlung der Zelle vor dem nächsten Füllen war es möglich, die oben erwähnten guten Elektrodeneigenschaften in Bezug auf hohe Felder zu erhalten. Eine Beschädigung der Metalloberfläche wurde nicht beobachtet. Der verwendete Verstärker in Abb. 3 war entweder ein transistorisierter Impulsverstärker (Typ Keithley 109 und/oder 111) oder ein dreistufiger Röhrenverstärker. Er war meist nur als Schutz für den Oszillographen nötig, gleichsam als Sicherung gegen einen elektrischen Durchschlag in der Zelle. Bei den Verstärkern mit hohem Eingangswiderstand ließ sich durch Parallelschalten

eines Widerstandes zwischen 50 Ohm und 1 kOhm die Zeitkonstante am Eingang variieren. Elektrische Störimpulse ließen sich so bei genügend langen Leitfähigkeitsimpulsen bereits vor der Verstärkung herausfiltern. Andere Filter wurden nur dann verwendet, wenn sie die Störungen reduzierten ohne die Impulsform zu verfälschen.

4.2.2. Elektroneneinfang

Es wurde Elektroneneinfang durch Schwefelhexafluorid untersucht in folgenden Flüssigkeiten: in Äthan bei 110, 140, 155, 178, 195, 216 °K; in Propan bei 140, 163, 195, 238, 253 °K; in Butan bei 296 °K; in Pentan bei 296 °K; in Argon bei 87 °K; in Xenon bei 165 °K.

Für diese Messungen wurde die Zelle mit einer bestimmten Menge des Fängers gefüllt und dann die zuvor gereinigte Flüssigkeit einkondensiert. War die Fängerkonzentration hoch genug, so wurde ein exponentiell (s. Gl. (44)) abfallender Impuls beobachtet, wie Abb. 6a ein Beispiel zeigt. Abb. 6b ist eine halblogarithmische Darstellung von 6a, aus der

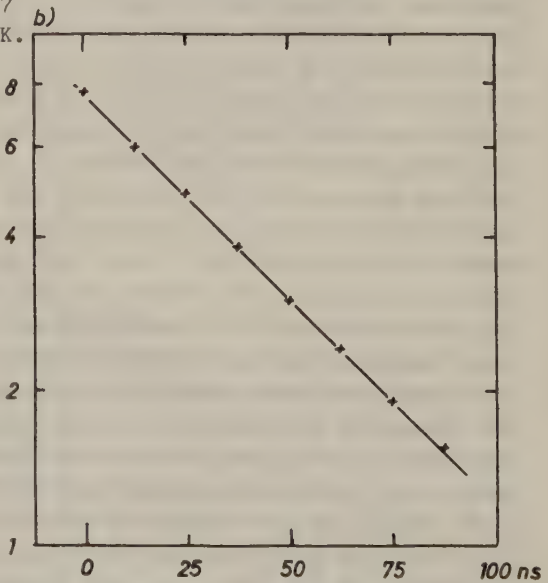
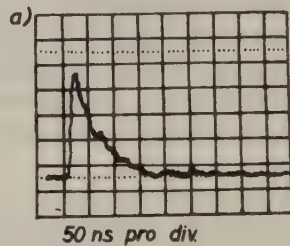


Abb. 6: Beobachteter Stromimpuls (a) und halblogarithmische Darstellung (b) in Xenon mit 65 nM SF_6 bei 165 °K und 30 V an 1 mm

bei bekannter Konzentration des Fängers die Reaktionskonstante bestimmt werden kann. Um sich zu vergewissern, daß die Fängersubstanz tatsächlich molekular gelöst ist, wurde in den untersuchten Reaktionen jeweils überprüft, ob die Reaktionskonstante von der Fängerkonzentration unabhängig ist. Das war der Fall.

4.3. Vorbereitung

4.3.1. Reinigung

Tabelle 2 stellt Hersteller, Reinheit des Ausgangsprodukts und wahrscheinlichste Verunreinigungen der im Rahmen dieser Arbeit gereinigten und untersuchten Flüssigkeiten zusammen. Z. B. 38. bedeutet: 99.98 Mol-%.

Tabelle 2: Übersicht über Hersteller, Reinheit und wahrscheinlichste Verunreinigungen der untersuchten Substanzen

Substanz	Hersteller	Reinheit	Verunreinigungen
Argon	Messer-Gr.	36.	keine Angabe
Krypton	Messer-Gr.	36. ⁺⁾	O ₂ , N ₂
Xenon	Messer-Gr.	40. ⁺⁺⁾	O ₂ , N ₂
Äthan	Phillips, Research Grade	40.	CH ₄
Propan	Ph. R. Gr.	40.	C ₂ H ₆
Butan	Fluka, Puriss. A	-	-
Pentan	Ph. R. Gr.	38.	2-Methyl-Butan
Neohexan	Ph. R. Gr.	36.	2,3-Dimethyl-Butan, 2-Methyl-Pentan
Isooktan	Ph. R. Gr.	38.	andere Oktane
Cyclopentan	Ph. R. Gr.	33.	Zyklopenten, Neohexan
TMS	Merck Uvasol	-	-
TMG	Ventron Alfa Products	48.	-

⁺⁾ inklusive Xenon; ⁺⁺⁾ inklusive Krypton

Damit die Elektronen nicht während ihrer Drift von elektronegativen Verunreinigungen eingefangen werden, muß jeder Driftmessung intensive Reinigung der Flüssigkeit vorausgehen. Die Reinigungsverfahren lassen sich in physikalische und chemische Methoden unterteilen.

4.3.1.1. Physikalische Reinigung

Hierzu zählen Destillation und Adsorption.

Leichter flüchtige Anteile lassen sich aus einer Flüssigkeit, deren Dampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Luft (ca. -190°C) sehr gering ist, durch abpumpen entfernen. Um eine möglichst vollständige Beseitigung zu erreichen, wurde während der Kondensation an einer mit flüssiger Luft gekühlten Glasoberfläche gepumpt. Dieses Verfahren ist um ein vielfaches effektiver als die sogenannten "freeze-pump-thaw"-Zyklen, da die Separation in der Gasphase geschieht.

Abb. 7a zeigt eine der benutzten Anordnungen. Die zu entgasende Flüssigkeit ist durch Destillation in den Kolben befördert worden. Nimmt man die Kühlung des Kolbens fort, steigt der Dampfdruck im Gefäß. Gießt man sodann flüssige Luft in den "kalten Finger", kondensiert die Flüssigkeit dort aus. Gleichzeitiges Pumpen entfernt leicht flüchtige Verunreinigungen.

Eine aufwendigere, aber bessere Möglichkeit ist in Abb. 7b dargestellt. Die Arbeitsweise ist folgendermaßen: Die zu reinigende Flüssigkeit befinde sich im linken Kolben. Bei geöffnetem Ventil 2 wird der rechte Kolben evakuiert. Dann kühlt man ihn durch Eintauchen in flüssige Luft. Durch langsames Öffnen von Ventil 3 kann die Geschwindigkeit des Destillationsprozesses reguliert werden. Am Anfang des Reinigungsprozesses empfiehlt es sich, kurz vor dem Ende der Destillation die Ventile 2 und 3 zu schließen und schwerer flüchtige Anteile, die im linken Kolben zurückgeblieben sind, durch Öffnen

von Ventil 1 abzupumpen. Die Kohlenwasserstoffe von Phillips des Reinheitsgrades "Research Grade" enthielten zu Beginn der Reinigung immer Verunreinigungen, die bei tieferen Temperaturen als weißliche Flocken ausfielen.

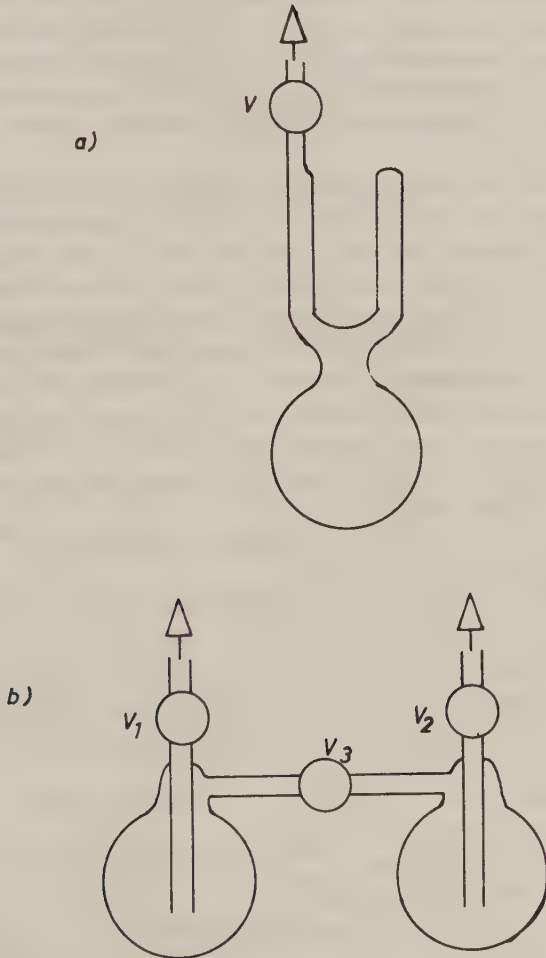


Abb. 7: Entgasen von Flüssigkeiten

Diese Reinigung durch Destillation mit gleichzeitigem Entgasen ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn das zu reinigende Medium selber bei der Temperatur der flüssigen Luft einen genügend tiefen Dampfdruck hat (ca. 10^{-5} Torr oder weniger), also Äthan und schwerere Kohlenwasserstoffe sowie Tetramethylsilan (TMS) und Tetramethylgermanium (TMG), nicht jedoch Argon, Krypton oder Xenon. Andererseits sollte die Flüssigkeit nicht zu schwer flüchtig sein, da sonst der Transferprozeß zu langsam ist und die Kontaminationsgefahr wieder zunimmt.

Während die leichter flüchtigen Anteile auf diese Weise relativ einfach zu beseitigen sind (Restdruck der genannten Flüssigkeiten nach drei Zyklen mit der Apparatur 7b weniger als 10^{-5} Torr), ergibt im günstigsten Fall erst die Hinzunahme der Reinigung durch Adsorption die Reinheit, die für Driftmessungen nötig ist. Die hierzu verwendeten Materialien Silicagel, Molekularsieb und Aktivkohle müssen möglichst kurz vor der Anwendung durch Aufheizen und gleichzeitiges Abpumpen aktiviert worden sein. Folgende Temperaturen wurden zur Aktivierung benutzt:

Silicagel ca. 300 °C, Restdruck weniger als 10^{-5} Torr;
Molekularsieb wie Silicagel;

Aktivkohle ca. 800 °C, Restdruck weniger als 10^{-4} Torr.

Den größten Reinigungseffekt erhält man, wenn man das zu reinigende Material gasförmig durch die gekühlten Adsorber hindurchströmen läßt. Die Reinigung ist umso wirkungsvoller, je kälter dabei der Adsorber gehalten wird.

Beispiele:

Zur Reinigung von	Adsorber bei
Methan, Äthan, Propan, Edelgase	200 °K
Butan, Tetramethylsilan	250 °K
Pentan, Tetramethylgermanium	270 °K

Die Adsorber wurden in Quarzgefäßen benutzt, wie in Abb. 8 dargestellt.

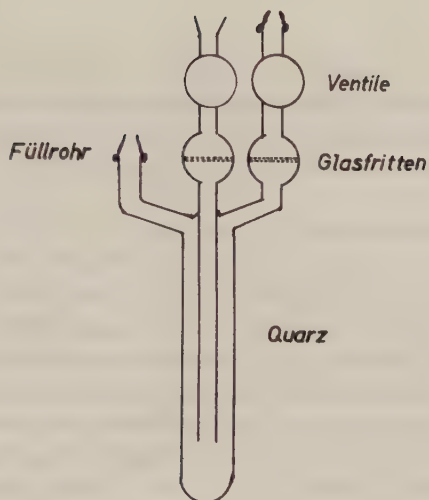


Abb. 8: Säule für Adsorption und chemische Reinigung

4.3.1.2. Chemische Reinigung

Heiße Metalloberflächen sind sehr effektiv in Bezug auf die chemische Einlagerung von Sauerstoff.

Ein Teil der Substanzen, an denen Messungen vorgenommen wurden, wurde über heißes Kupfer geleitet. Das Ausgangsmaterial waren Stäbchen von ca. 5 mm Länge und 1 mm Durchmesser, die außen aus Cu_2O , innen aber aus porösem CuO bestanden. Sie wurden auf 200°C erwärmt und im schwachen Wasserstoffstrom reduziert. Das so erhaltene Kupfer hat eine sehr große Oberfläche. Einmal aktiviert reichten 200 g Kupfer für alle Experimente des folgenden Jahres.

Hält man das Kupfer bei 300 bis 400°C und leitet Edelm-gase oder Kohlenwasserstoffe hindurch, so wird z. B. Sauerstoff sehr effektiv entfernt. Bei den Kohlenwas-serstoffen wurde kein Anzeichen für "cracking" gefun-den.

Eine ähnliche Anordnung mit heißem Kalzium zerstörte

sich selbst, da das Kalzium das Quarz chemisch angriff. Mit BTO-Katalysator von der BASF wurden ebenfalls keine guten Erfahrungen gemacht, da die Substanz staubte und die Vakuumapparatur zu verschmutzen drohte.

4.3.1.3. Bestrahlen mit Co^{60} - γ -Strahlen

Bestrahlung an einer 20 kCi- Co^{60} -Quelle bewirkte einen Reinigungseffekt, wenn die Flüssigkeit schon genügend vorgereinigt war. Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig klar; es scheint aber wahrscheinlich, daß die bei der Bestrahlung entstehenden Molekülbruchstücke mit den elektronegativen Verunreinigungen Substanzen geringerer Elektronegativität bilden.

Möglicherweise werden die unerwünschten Substanzen an der Glasoberfläche angelagert, nachdem sie ein Elektron eingefangen haben. Hierauf deutet die Erfahrung mit der Hochspannungsentladung in den Meßzellen hin (s. Abschnitt 4.2.1.).

Bei den Experimenten an Kohlenwasserstoffen wurde die Bestrahlung in den Reinigungszyklus übernommen, d. h. einmal gereinigte und dann bestrahlte Proben wurden noch einmal entgast und durch die Adsorber geleitet.

4.4. Mischungen

Die quantitative Darstellung der Mischungen geschah je nach den thermodynamischen Eigenschaften der zu mischen- den Substanzen durch Wahl einer der drei folgenden Methoden:

- a) Die vorher evakuierte Zelle wird bei Raumtemperatur mit der gasförmigen Substanz A zum Druck p aufgefüllt. Wenn dieser Druck sehr viel kleiner ist als der Dampfdruck der Flüssigkeit A bei Raumtemperatur, läßt sich bei bekanntem Volumen der Zelle die in ihr befindliche Zahl an Molekülen nach den Gesetzen für ideale

Gase errechnen.

Sollte eine höhere Molekülzahl erreicht werden, so wurde ein größeres definiertes Volumen zum Druck p aufgefüllt und vollständig in die Zelle einkondensiert.

Die kleinsten Konzentrationen wurden durch ein- oder mehrmalige Expansion des in der Zelle befindlichen Gases in ein definiertes und vorher evakuiertes Volumen erzielt.

Nachdem somit eine bestimmte Zahl von Molekülen der Sorte A in der Zelle waren, wurde diese durch Destillation mit der Substanz B bis zu einem Eichstrich, der ein bestimmtes Volumen markierte, aufgefüllt. Wichtig dabei war, daß die Temperatur der Zelle dabei niedrig genug gehalten wurde, um Diffusion der Substanz A aus der Zelle heraus zu vermeiden.

- b) Wenn die Dampfdrucke während der Destillation praktisch gleich waren, wie bei den Systemen N_2 und Ar sowie CH_4 und Kr, geschah die Mischung vor der Destillation. Das nach der Füllung der Zelle in der Vakuumanlage verbliebene Gas wurde vernachlässigt.
- c) Für das System H_2 in Ar ist Henry's Konstante in der Literatur angegeben (/47/). Der bei höheren Drucken angegebene Wert wurde zu niedrigeren Drucken hin extrapoliert; es wurde

$$k = 8,5 \frac{\text{atm}}{\text{Mol-\%}}$$

benutzt.

Die wohl genaueste Methode ist die Methode a, die ungenaueste Methode b. Die Daten, die nach b erhalten wurden, werden in Abschnitt 6 nur qualitativ betrachtet.

4.5. Fehlerquellen

Der Elektrodenabstand in den Zellen wurde mit einem Meßmikroskop auf 1/20 mm genau bestimmt; mit dieser

Genauigkeit wurde auch die Parallelität der Platten überprüft. Diese Genauigkeit bedingt einen statistischen Fehler von 5 % oder mehr in der Ermittlung der Driftgeschwindigkeit, je nach Elektrodenabstand. Die Driftzeit wurde der vierfach vergrößerten Aufnahmen vom Oszillographen entnommen; die Ungenauigkeit dabei schwankt je nach Ausmaß an elektrischen Störsignalen oder überlagertem Elektroneneinfang (s. Abb.4) zwischen 1 und 15 %. Die Driftzeiten waren immer so lang, daß das zeitliche Auflösungsvermögen der Verstärker nicht bis an die Grenze ausgenutzt wurde und somit elektronisch keine vergleichbaren Fehler auftraten. Die Hochspannung wurde mit einem 1:1000 Abschwächer mit einer Genauigkeit von mindestens 1 % mit Hilfe eines Digitalmultimeters von Keithley gemessen. Die Temperaturmessungen wurden mit einem Flüssigkeitsthermometer durchgeführt, dessen Genauigkeit besser als 1 °C ist.

Es wird vermutet, daß die im folgenden Abschnitt enthaltenen Driftdaten eine Ungenauigkeit von 10 % oder weniger haben.

5. Ergebnisse

5.1. Beweglichkeitsmessungen

5.1.1. Flüssigkeiten mit hoher Elektronenbeweglichkeit

Aus Oszillogrammen wie in Abb. 4 gezeigt wurde die Driftzeit der Elektronen als Funktion der angelegten Spannung ermittelt. Berücksichtigung des Elektrodenabstandes ergab dann die Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke. Die Abbn. 9 bis 11 zeigen die Ergebnisse für die Edelgase Argon, Krypton und Xenon. Zum Vergleich sind die Werte von Miller, Howe und Spear (MHS./13/) ebenfalls eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den Meßergebnissen dieser Autoren, die mit einer vollständig anderen Apparatur erzielt wurden, ist gut. Die Linien sind durch die eigenen Meßwerte gelegt. Auf sie wird in Abschnitt 5.3. Bezug genommen.

[cm s⁻¹]

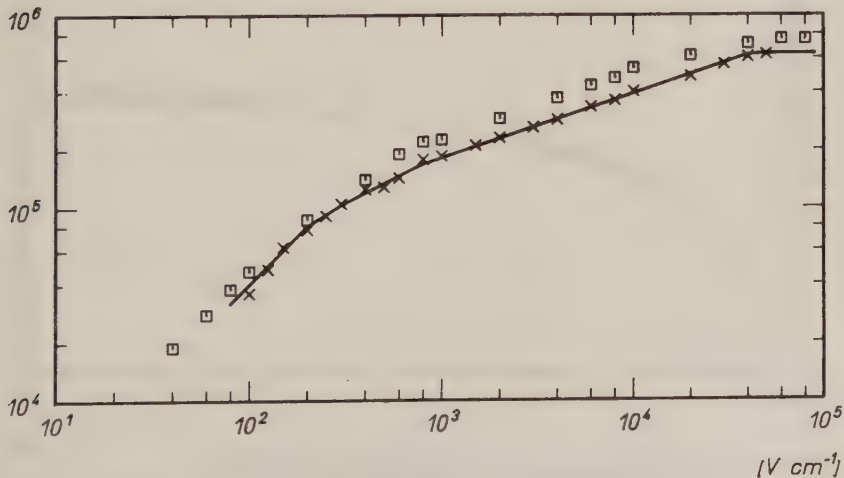


Abb. 9: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in flüssigem Argon

x: 87 °K

□: MHS. 85 °K

[cm s⁻¹]

-44-

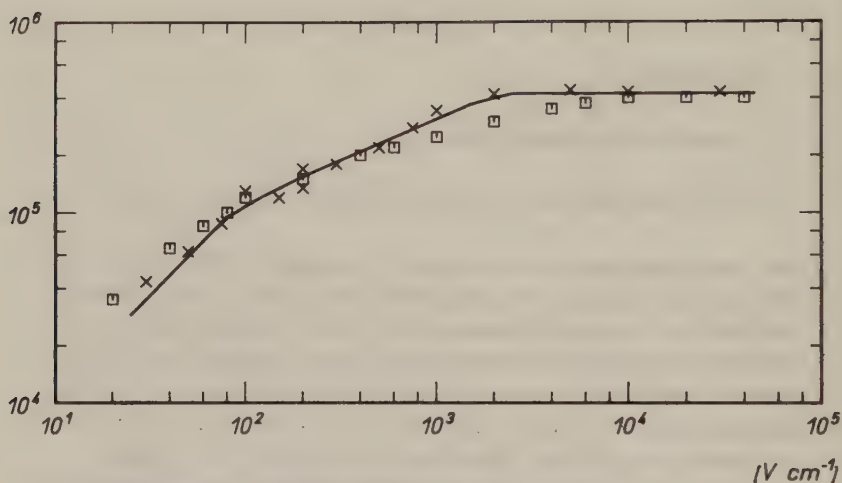


Abb.10: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Krypton

x : 120 °K

□ : MHS, 117 °K

[cm s⁻¹]

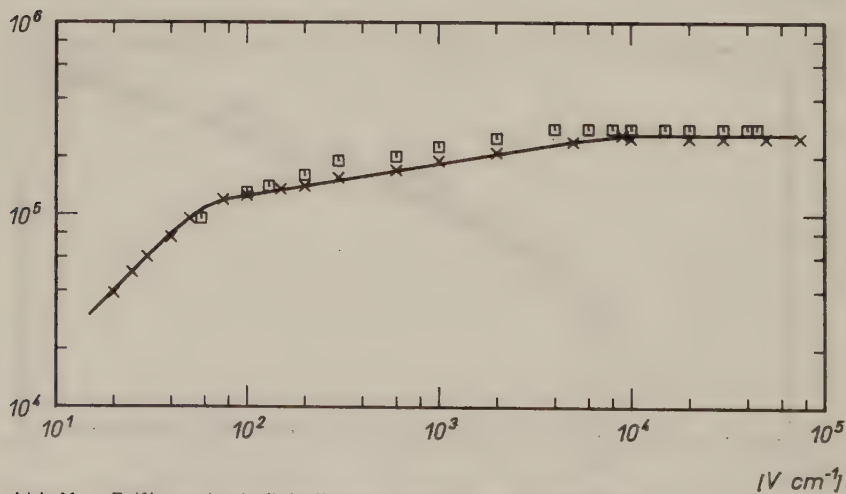


Abb.11: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Xenon

x : 165 °K

□ : MHS, 163 °K

[cm s⁻¹]

-45-

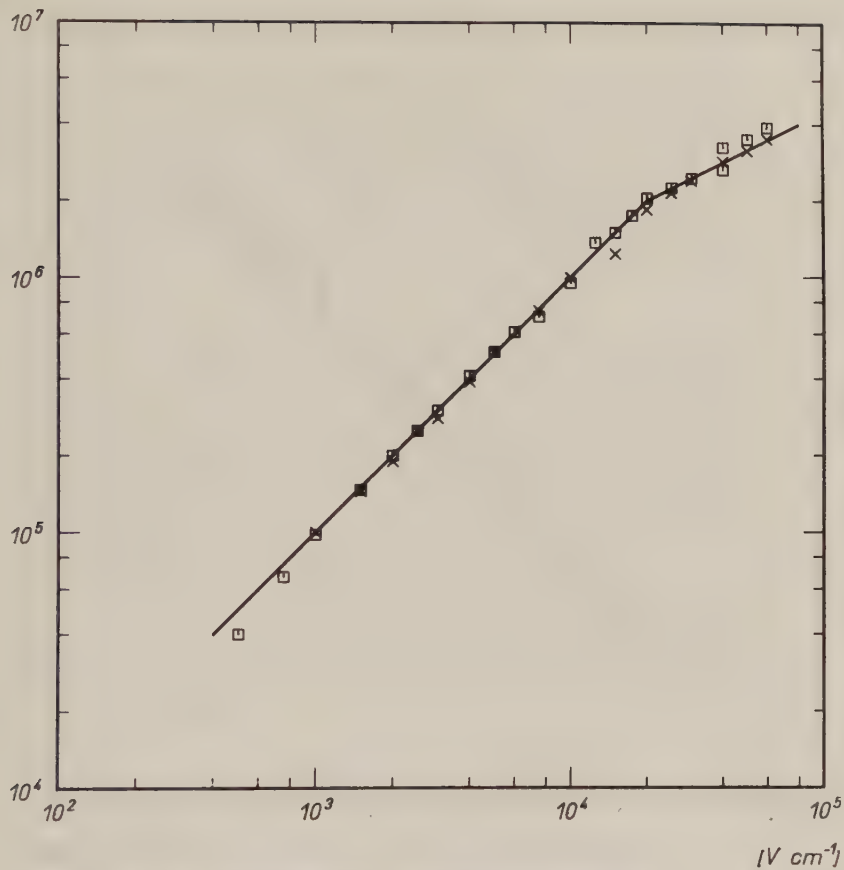


Abb.12: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Tetramethylsilan

x : 200 °K

□ : 296 °K

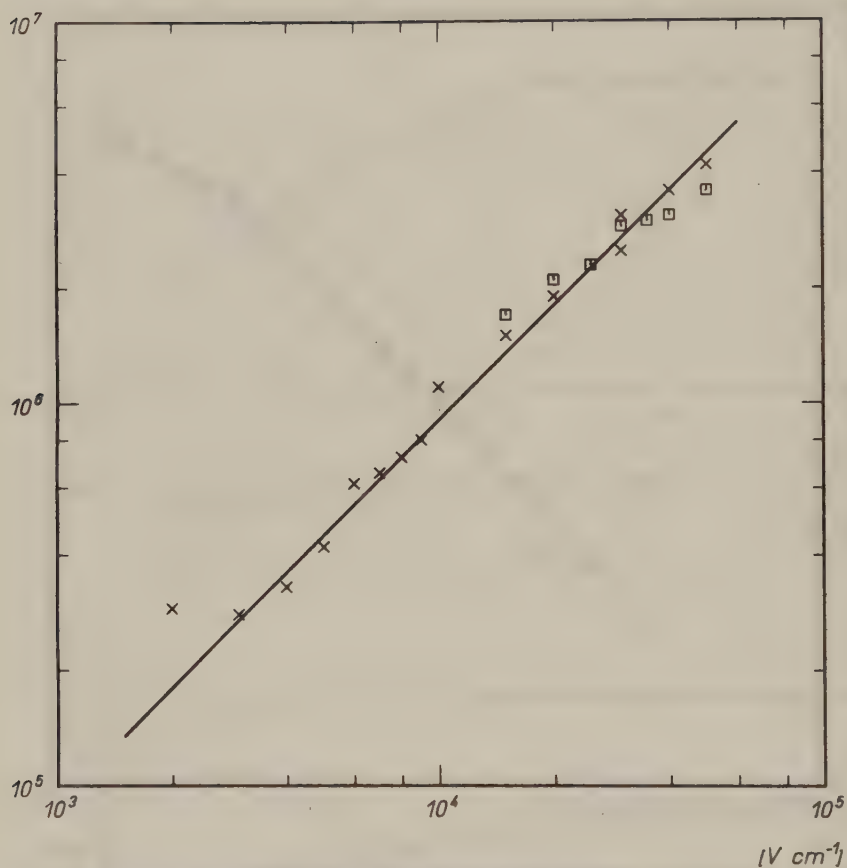


Abb.13: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Tetramethylgermanium

□ : 200 °K

x : 296 °K

Abb. 12 zeigt die Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in TMS bei 200 °K und bei 296 °K. Ein Einfluß der Temperatur auf die Driftgeschwindigkeit bei den verschiedenen Feldstärken ist nicht zu erkennen. Dieses und die absolute Größe der Beweglichkeit von $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Schmidt und Allen (/31/) sowie Allen, Gangwer und Holroyd (/22/).

In Abb. 13 sind die Ergebnisse für flüssiges TMG dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist zwischen den bei 200 °K und bei 296 °K erhaltenen Werten kein Unterschied festzustellen. Während in TMS die Driftgeschwindigkeit oberhalb 20 kV/cm ungefähr proportional zur Wurzel der Feldstärke ansteigt, scheint bis zu Feldern von 50 kV/cm in TMG Proportionalität zwischen Driftgeschwindigkeit und Feldstärke zu bestehen.

Tabelle 3 faßt die Meßergebnisse zusammen. Zum Vergleich sind auch Methan und Neopentan aufgeführt (/48/).

Tabelle 3: Elektronen in Flüssigkeiten hoher Beweglichkeit

Substanz	T [°K]	$\mu [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	$F_c [\text{V/cm}]$	$v_s [\text{cm/s}]$
Argon	87	400	200	$6,5 \times 10^5$
Krypton	120	1300	80	$4,3 \times 10^5$
Xenon	165	2000	50	$2,6 \times 10^5$
Methan	111	400	1500	-
Neopentan	296	65	20000	-
TMS	200	100	20000	-
	296	100	20000	-
TMG	200	90	-	-
	296	90	-	-

Es bedeuten F_c die Feldstärke, oberhalb der die Driftbeweglichkeit feldabhängig wird und v_s die Sättigungsgeschwindigkeit.

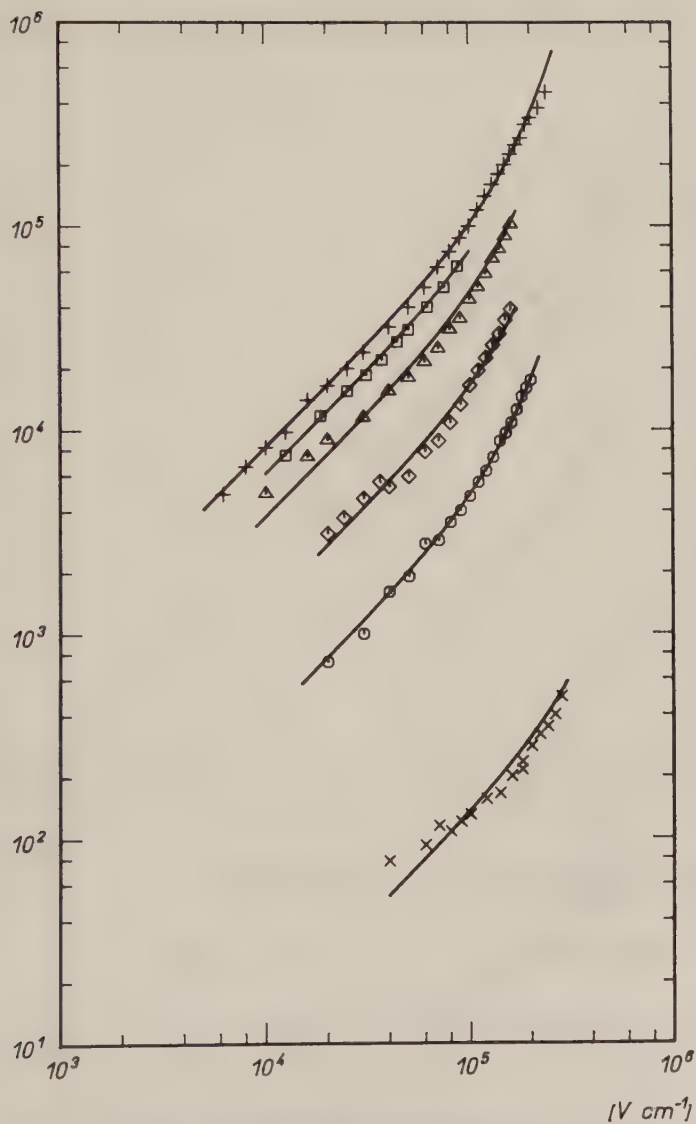
5.1.2. Flüssigkeiten mit niedriger Elektronenbeweglichkeit

Es wurden in den Flüssigkeiten Cyclopentan, Äthan, Propan, Butan und Pentan bei verschiedenen Temperaturen die Driftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke gemessen.

Abb. 14 zeigt die Meßergebnisse in Äthan (nur die Daten bei 110 und 140 °K wurden im Rahmen dieser Arbeit ermittelt; die anderen sind von G. Bakale gemessen worden). Während bei niedrigen Feldstärken die Driftgeschwindigkeit proportional zur Feldstärke ansteigt, wächst sie zu hohen Feldstärken hin überproportional. Die Linie durch die Meßpunkte wurde nach Gl. (38) gerechnet durch Wahl einer geeigneten Sprungweite (s. Abschnitt 6.2.). Die Art des Beweglichkeitsanstieges scheint durch einen derartigen Zusammenhang gut wiedergegeben. Die Feldstärken, oberhalb derer die Driftbeweglichkeit feldabhängig wird, werden zu niedrigen Temperaturen hin größer. Der Beweglichkeitsanstieg wurde zwar für Festkörper abgeleitet, aber erstmals in flüssigem Äthan beobachtet (/21/). Diese Messungen stellen erstmals diesen Effekt über einen Temperaturbereich von mehr als 100 °K zusammen.

Die für niedrige Feldstärken ermittelten Beweglichkeiten sind in Abb. 15 in der Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. Die Werte liegen nicht auf einer Geraden. Die von Robinson und Freeman (RF, /49/) gemessenen Werte sind mit angegeben, und die Übereinstimmung ist gut, obwohl die Daten dieser Autoren auch auf einer Geraden liegen könnten.

In Abb. 16 sind die Driftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke zwischen 140 und 263 °K in flüssigem Propan dargestellt. Wie in Äthan steigt die Driftbeweglichkeit bei hohen Feldstärken an. Im Gegensatz zu Äthan werden jedoch die Feldstärken, oberhalb derer ein Beweglichkeitsanstieg meßbar wird, zu tieferen Temperaturen hin kleiner.



x : 110 °K

o : 140 °K

◊ : 155 °K

△ : 169 °K

◻ : 178 °K

+ : 200 °K

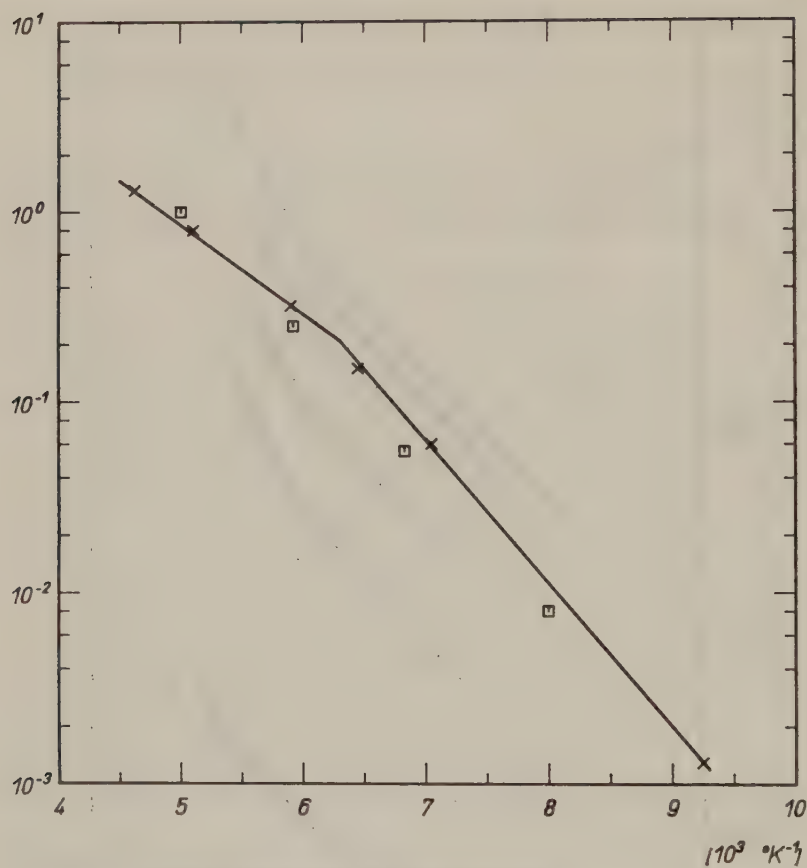


Abb.15: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in Äthan

x : eigene Werte

□ : Daten von RF

$[\text{cm s}^{-1}]$

-51-

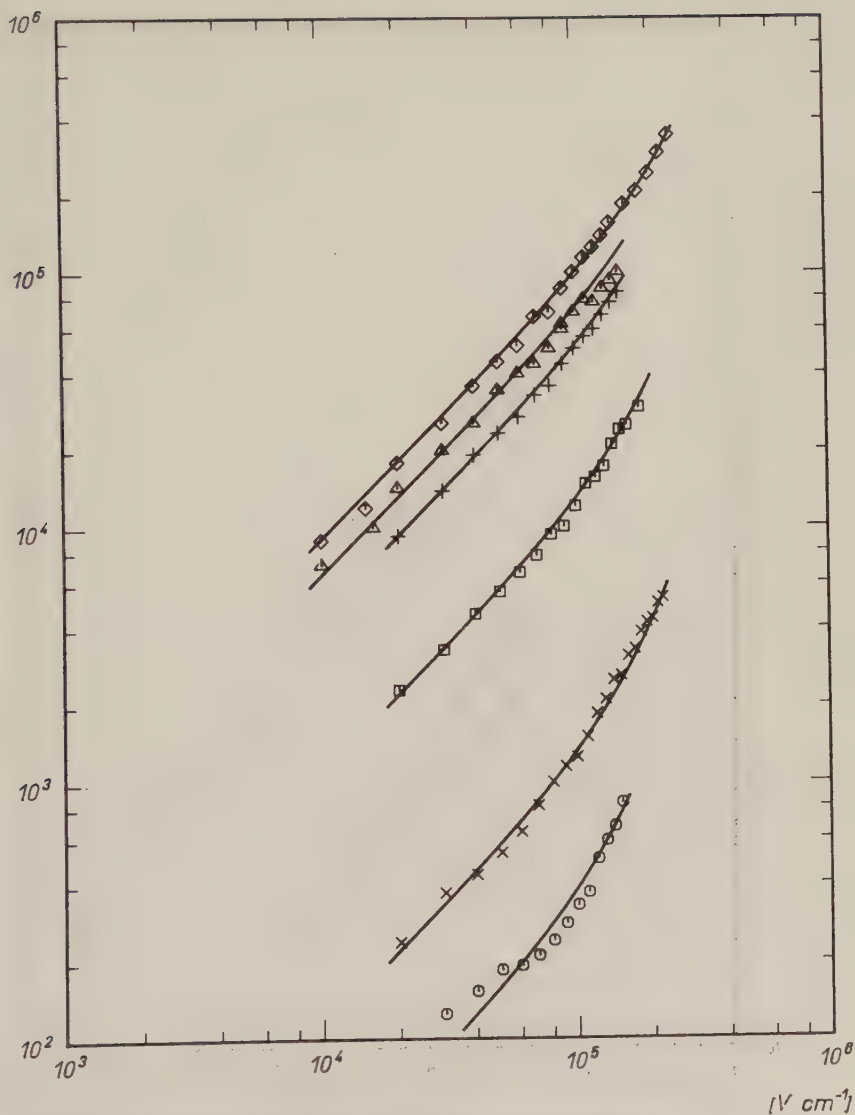


Abb.16: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Propan

○ : 140 °K
□ : 195 °K
△ : 253 °K

× : 163 °K
+ : 238 °K
◇ : 263 °K

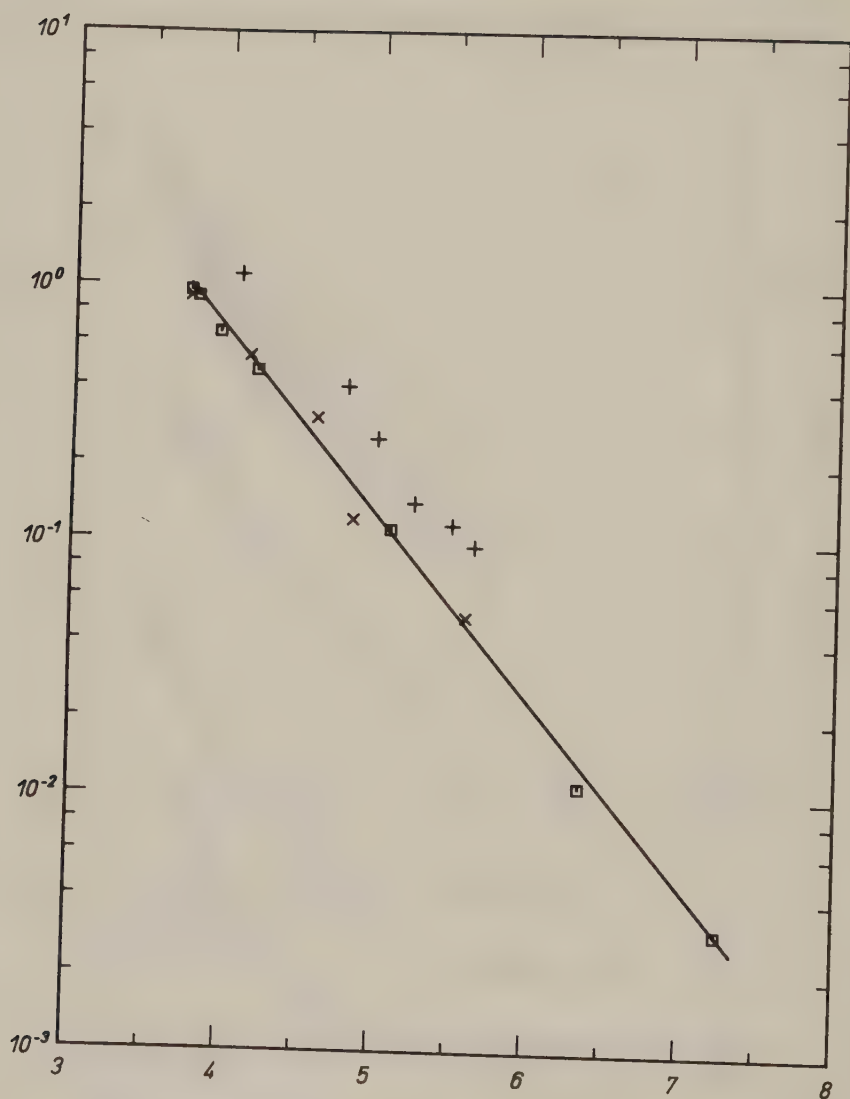


Abb.17: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in Propan

$[10^3 \cdot K^{-1}]$

□: eigene Werte

+: Daten von MSB

x: Daten von RF

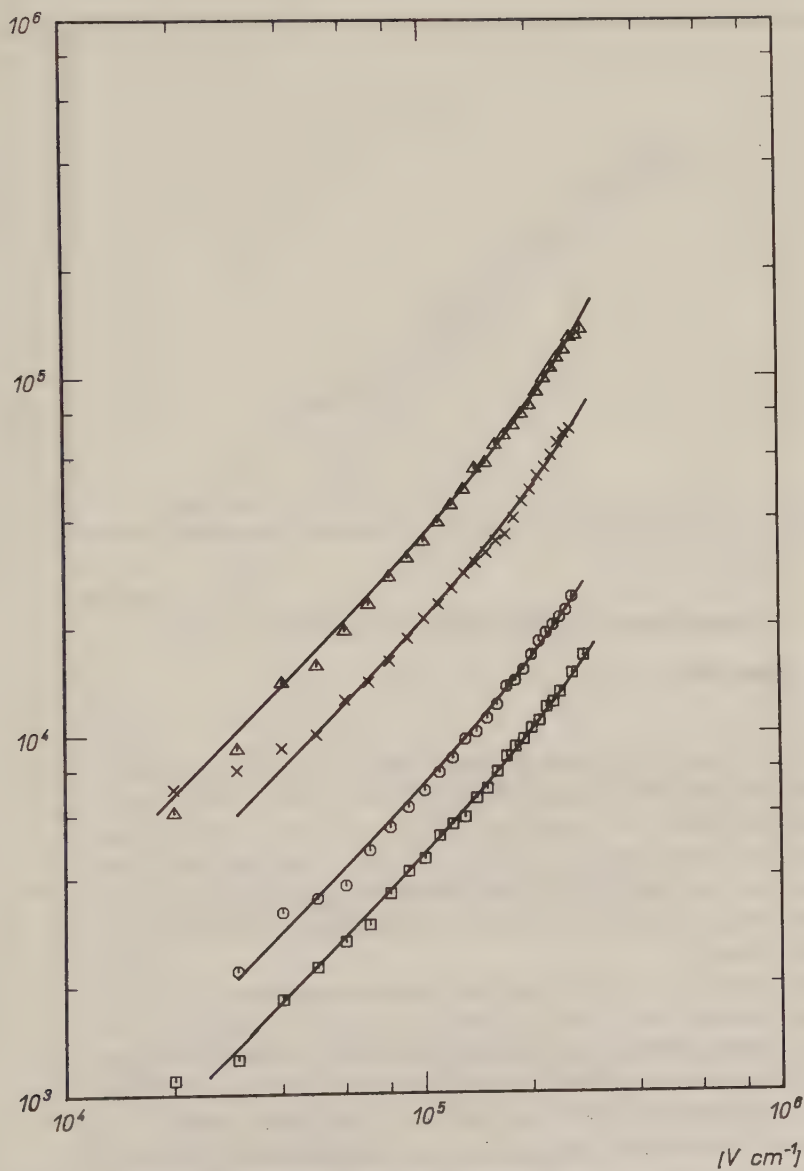


Abb.18: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Butan

△: 297 °K

○: 250 °K

×: 278 °K

□: 238 °K

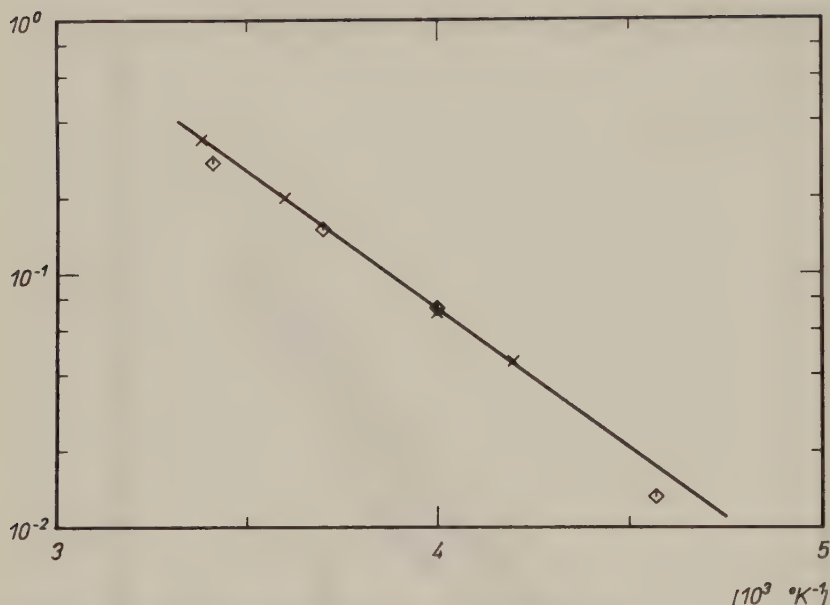


Abb. 19: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in Butan

x: eigene Daten

◇: DF

Abb. 17 zeigt die Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit bei kleinen Feldstärken in Propan. Die Werte liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden, und die Übereinstimmung mit den Daten von Robinson und Freeman ist gut (RF, /49/); die Messungen von Davis, Schmidt und Brown (DSB, /50/) liegen systematisch einen Faktor zwei höher.

Abb. 18 faßt die Driftgeschwindigkeitsmessungen bei vier Temperaturen in flüssigem Butan zusammen. Auch hier wird bei hohen Feldern ein Anstieg der Beweglichkeit erkennbar; um dieses messen zu können, sind allerdings in Butan schon Feldstärken von 200 kV/cm und mehr nötig.

In der Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit (Abb. 19) liegen die eigenen Werte auf einer Geraden und stimmen gut mit den Meßergebnissen von Dodelet und Freeman (DF, /51/) überein.

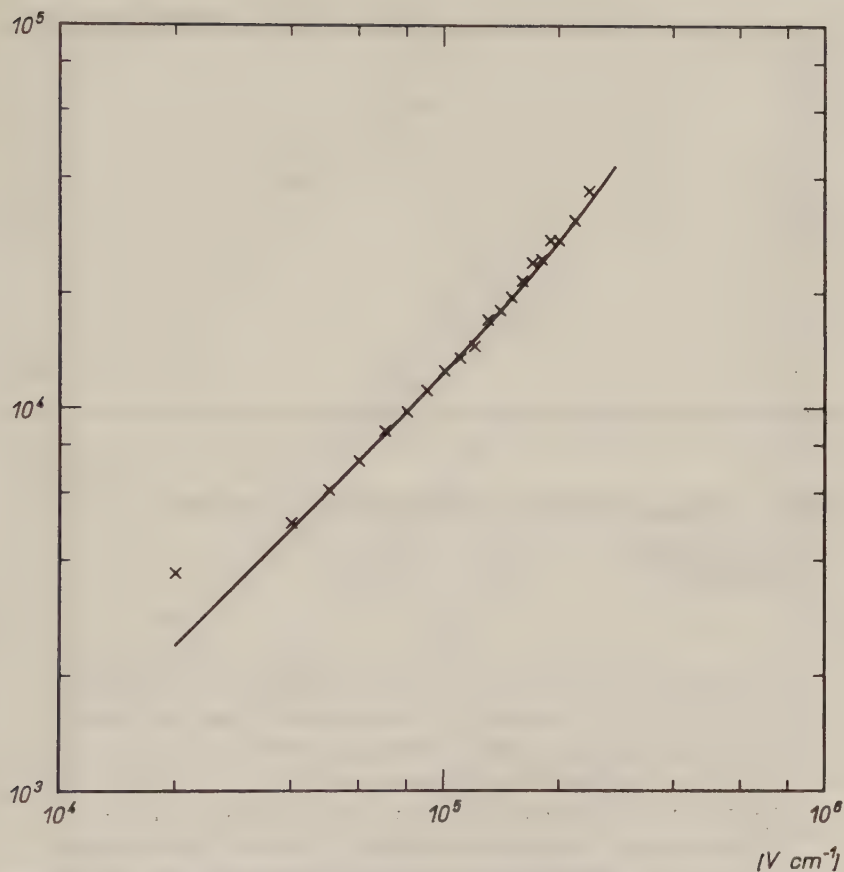


Abb. 20: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem n-Pentan

x: 296 °K

Abb. 20 zeigt die Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in flüssigem Pentan bei 296 °K. Oberhalb 200 kV/cm lassen die Messungen einen schwachen Anstieg der Beweglichkeit erkennen.

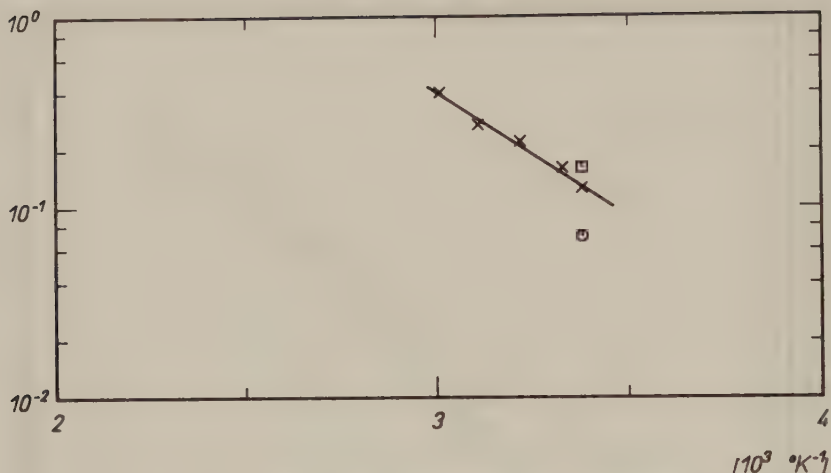


Abb. 21: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in n-Pentan

x: eigene Daten
o: MSD

□: SA

Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit in Pentan ist in Abb. 21 dargestellt, zusammen mit den von Schmidt und Allen (SA,/31/) sowie Minday, Schmidt und Davis (MSD,/19/) publizierten Ergebnissen.

Die für den Elektronentransport dominierende Rolle des lokalisierten Elektronenzustandes, die sich durch einen Anstieg der Beweglichkeit mit der Temperatur und mit steigender Feldstärke zu erkennen gibt, findet man nicht nur in den unverzweigten Alkanen; wie die Abb. 22 und auch Abb. 23 zeigen, gilt dieses auch für Cyclopentan. Die bei der niedrigsten Temperatur gemessene Beweglichkeit (0.05 bei $202 \text{ }^\circ\text{K}$) liegt nicht auf der Geraden durch die anderen Meßpunkte in Abb. 23, sondern niedriger. Daß bei tieferen Temperaturen sich auch der Beweglichkeitsanstieg mit der Feldstärke zu höheren Feldern hin verschiebt, unterstreicht eine Verwandtschaft mit Äthan.

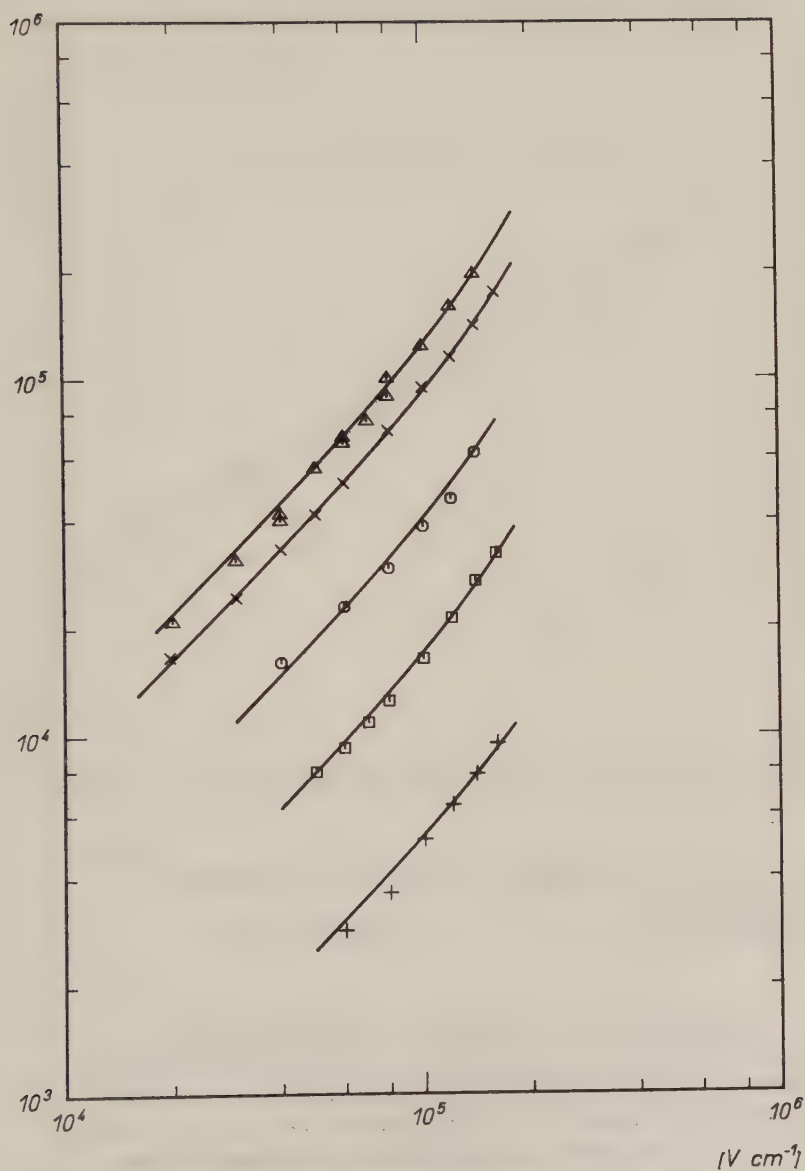


Abb.22: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Cyclopentan

Δ: 296 °K

○: 251 °K

+ : 202 °K

× : 278 °K

◻ : 222 °K

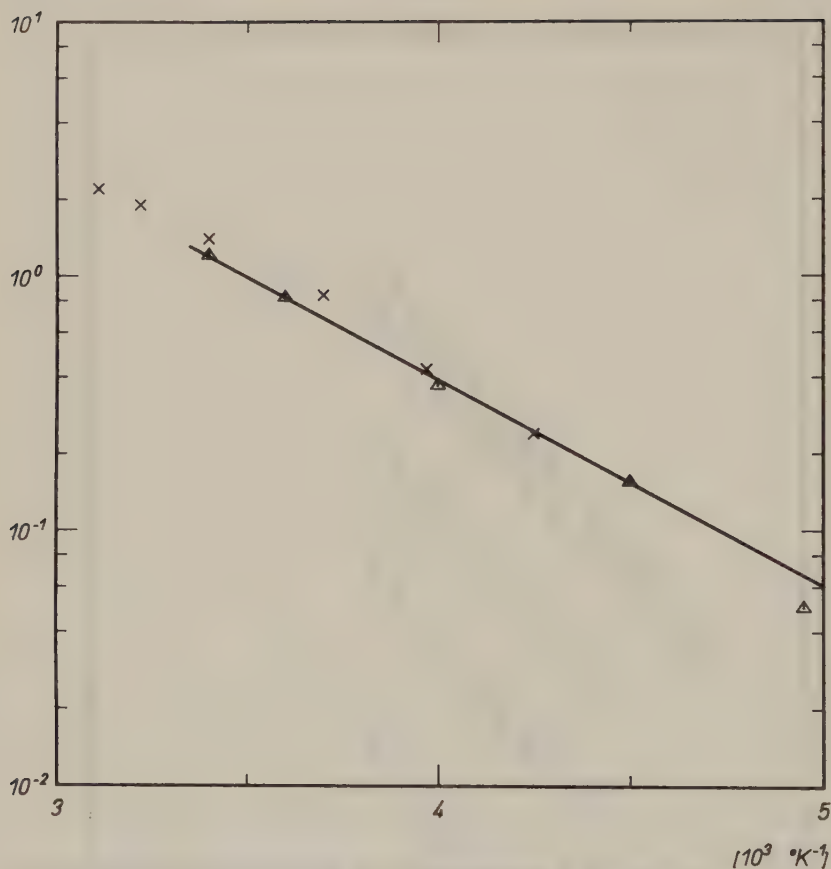


Abb 23: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in Cyclopentan

Δ: eigene Daten

x: Daten von SDF

In der Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeiten in Cyclopentan (Abb. 23) sind auch die Werte von Shinsaka, Dodelet und Freeman (SDF,/52/) eingezeichnet. Ein von Schmidt und Allen (/31/) publizierter Wert von $1,1 cm^2/Vs$ bei $295^\circ K$ ist nicht eingezeichnet; er stimmt mit dem im Rahmen dieser Arbeit bei dieser Temperatur gemessenen exakt überein.

5.1.3. Flüssigkeiten mit mittlerer Elektronen-Beweglichkeit

Die in flüssigem Isooktan und Neohexan gemessenen Beweglichkeiten zeigen ein weder dem Modell der freien noch dem der zeitweise lokalisierten Elektronen ein-

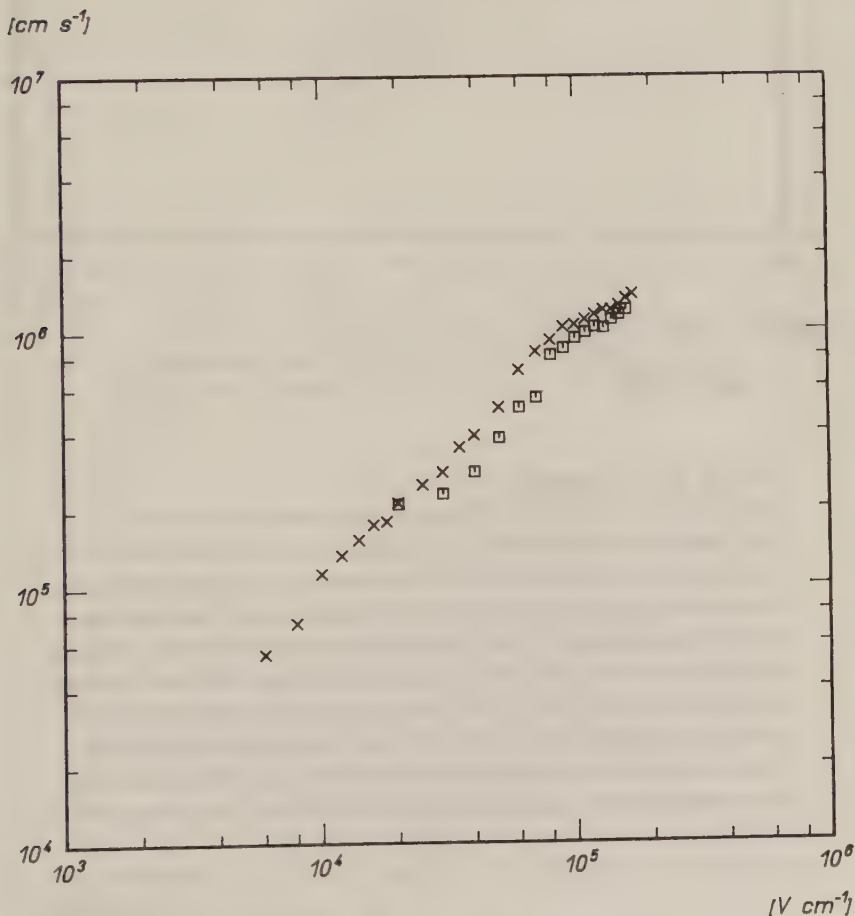


Abb.24: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in flüssigem Neohexan

□ : 200 °K

x : 296 °K

$[\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$

-60-

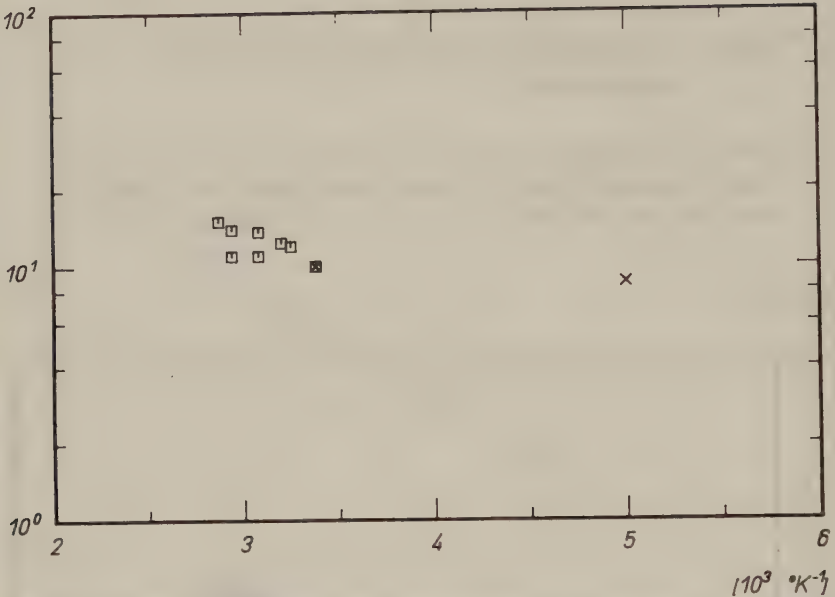


Abb 25: Arrhenius-Darstellung der Beweglichkeit in Neohexan

x: eigene Daten

□: SA

deutig entsprechendes Verhalten.

Abb. 24 zeigt die in flüssigem Neohexan gemessenen Driftgeschwindigkeiten als Funktion der Feldstärke bei 200 °K und bei 296 °K. Oberhalb ca. 100 kV/cm steigt die Driftgeschwindigkeit etwa proportional zur Wurzel der Feldstärke an. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ist in Abb. 25 dargestellt. Die aus den Messungen von Schmidt und Allen (SA, /31/) folgende Aktivierungsenergie von 0,06 eV scheint zumindest nicht über den gesamten Temperaturbereich gültig zu sein; die eigenen Meßpunkte legen einen Wert von 0,01 eV nahe.

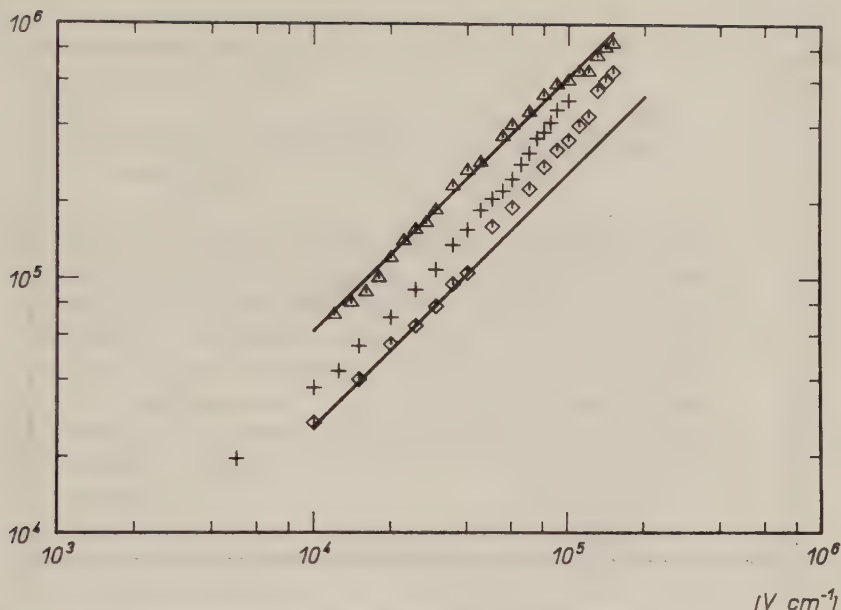


Abb.26: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in flüssigem Isooktan

△: 296 °K

+ : 221 °K

◇: 195 °K

Abb. 26 faßt die Driftgeschwindigkeitsmessungen in Isooktan zusammen. Während bei 296 °K die Beweglichkeit bis 150 kV/cm nahezu konstant zu sein scheint, ist bei 195 °K und bei 221 °K ein schwacher Anstieg der Beweglichkeit oberhalb 50 kV/cm zu erkennen. Der Anstieg ist jedoch schwächer, als der durch Gl. (38) geforderte. Abb. 27 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit im Arrhenius-Diagramm zusammen mit den Daten von Allen, Gangwer und Holroyd (AGH, /22/). Die Streuung ist größer als in anderen Flüssigkeiten und möglicherweise auf Messungen bei verschiedenen Feldstärken zurückzuführen.

$[\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}]$

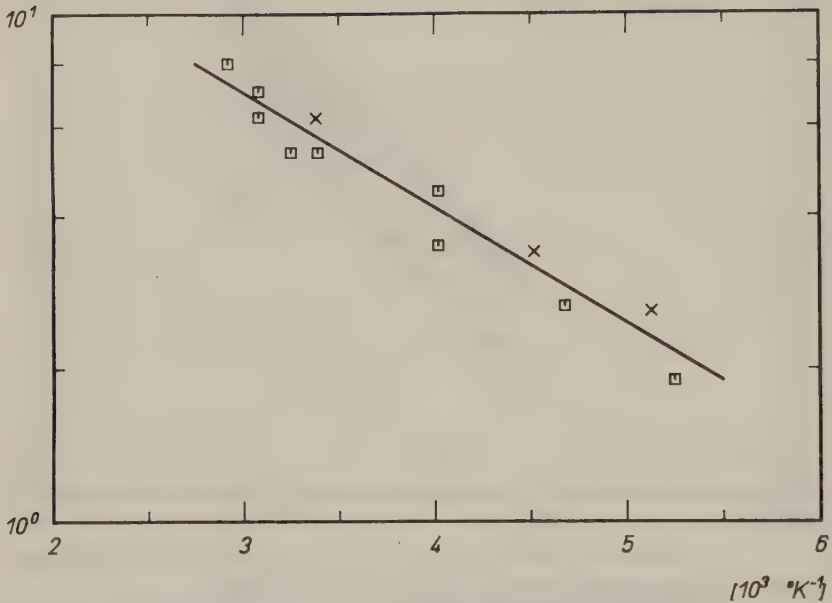


Abb.27: Arrhenius-Darstellung der Driftbeweglichkeit in Isooktan

x: eigene Daten

□: AGH

Tabelle 4 faßt die in den flüssigen Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Feldstärken gemessenen Beweglichkeiten zusammen. Die beiden Parameter für eine Darstellung nach Gl. (30) beschreiben die Temperaturabhängigkeit.

Tabelle 4: Einfluß der Temperatur auf die Elektronenbeweglichkeit in Kohlenwasserstoffen			
Substanz	T in °K	μ_0 in cm^2/Vs	A in eV
Äthan	110 - 155	37 500	0.16
	155 - 220	180	0.09
Propan	140 - 270	1 490	0.16
Butan	235 - 300	1 385	0.21
Pentan	295 - 330	4 900	0.27
Cyclopentan	200 - 300	630	0.16
Neohexan	-	-	-
Isooktan	190 - 350	32	0.044

5.2. Elektroneneinfang

5.2.1. Einfang in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit

Es wurde die Reaktionskonstante des Elektroneneinfangs durch Schwefelhexafluorid SF_6 in flüssigem Argon bei 87°K und in flüssigem Xenon bei 165°K gemessen. In elektrischen Feldern oberhalb $0,1\text{ kV/cm}$ in Xenon und 1 kV/cm in Argon sinkt die Reaktionskonstante stark ab. Die Meßergebnisse sind in Abb. 28 zusammengefaßt. Die Geraden durch die Meßpunkte oberhalb der genannten Feldstärken haben die Steigung $-0,33$ für Xenon und $-0,4$ für Argon. Oberhalb ca. 15 kV/cm fällt die Reaktionskonstante in Argon noch steiler ab.

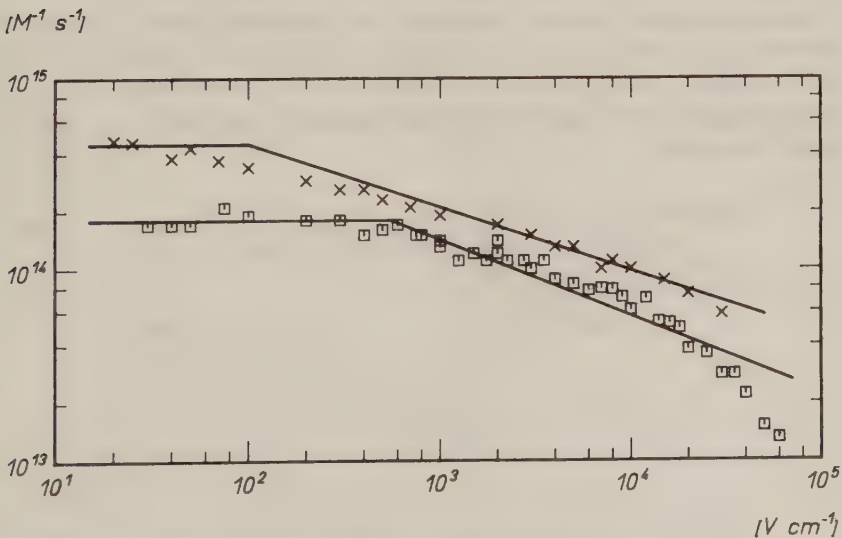


Abb. 28: Geschwindigkeitskonstante des Elektroneneinfangs durch Schwefelhexafluorid als Funktion der Feldstärke

$\square$: in Argon bei 87°K

$\times$: in Xenon bei 165°K

Ein Experiment zur Messung der Reaktionskonstanten des Einfangs durch Tetrachlorkohlenstoff in flüssigem Argon gelang nicht, da sich CCl_4 nicht in Argon löst.

Die Reaktionskonstante für den Einfang durch Aceton in flüssigem Tetramethylsilan ist kleiner als $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Die Messungen ergaben bei einer Konzentration von $15 \times 10^{-6} \text{ M}$ nur eine geringe Reduktion der Lebensdauer der Elektronen, die möglicherweise auf Verunreinigungen im Aceton zurückzuführen sind.

5.2.2. Einfang in Flüssigkeiten niedriger Elektronenbeweglichkeit

Abb. 29 zeigt die gemessenen Reaktionskonstanten für den Elektroneneinfang durch SF_6 in Äthan, Propan, Butan und Pentan sowie die für n-Hexan von Allen, Gangwer und Holroyd (AGH, /22/) ermittelten Werte als Funktion der Elektronenbeweglichkeit. Innerhalb der Meßgenauigkeit liegen alle Daten auf einer Geraden in der Darstellung $\log(k)$ gegen $\log(\mu)$, und das über mehr als drei Größenordnungen. Die Gerade hat die Steigung 1, so daß empirisch gilt

$$k = 2,1 \times 10^9 \mu$$

mit k in $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und μ in cm^2/Vs .

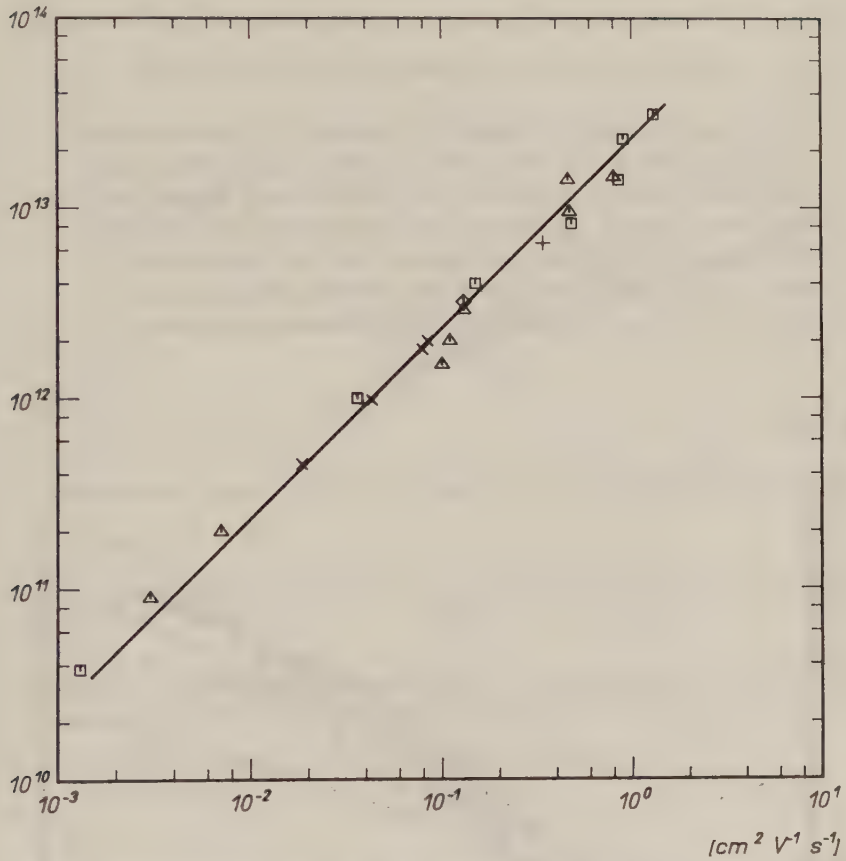


Abb.29: Reaktionskonstante für Elektroneneinfang durch Schwefelhexafluorid als Funktion der Beweglichkeit

□: in Äthan

△: in Propan

+: in Butan

◇: in n-Pentan

×: in n-Hexan (AGH)

5.3. Elektronenstreuung an neutralen Fremdmolekülen

In Edelgasen gelöste Moleküle verändern bei genügender Konzentration die Driftgeschwindigkeit. Die Konzentration wird im folgenden immer in Mol-Prozent angegeben. Die Abb. 30 bis 32 zeigen den Einfluß auf die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von der Feldstärke von in flüssigem Argon gelöstem Methan, Äthan und Propan bei 87 °K. Bei geringen Methan-Konzentrationen

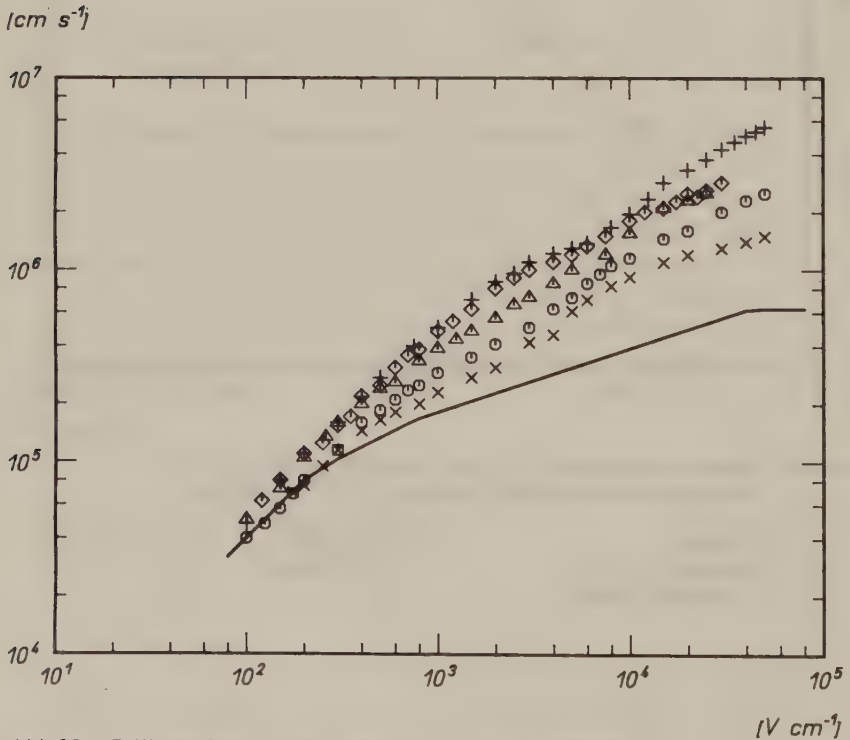


Abb.30: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in Argon-Methan-Mischungen bei 87 °K

×: 1,2 % Methan
 Δ: 10 % Methan
 +: 50 % Methan

o: 3,2 % Methan
 ◊: 20 % Methan

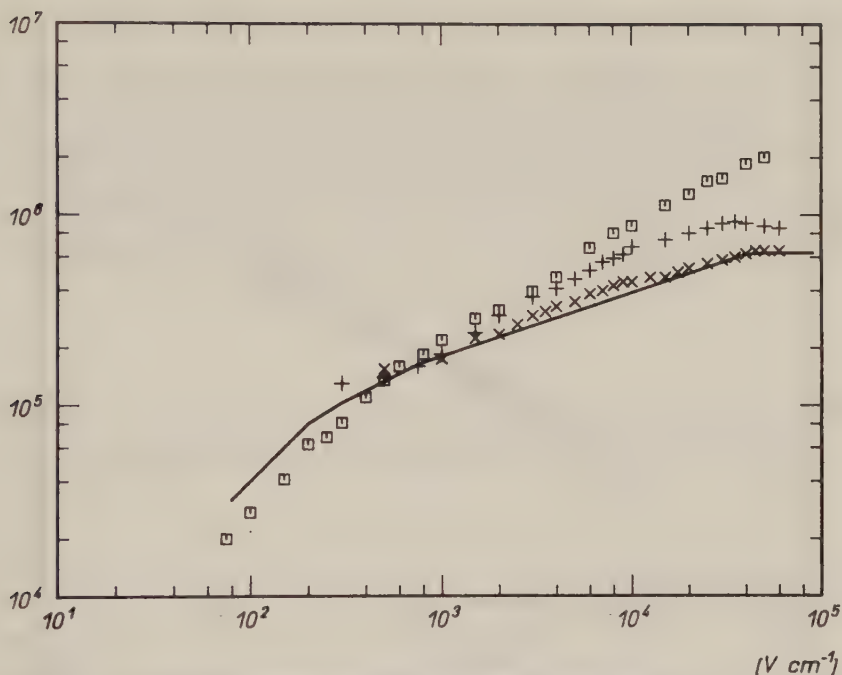


Abb.31: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in Argon-Äthan-Mischungen bei 87 °K

x: 0,025 % Äthan

+ : 0,25 % Äthan

□ : 2,5 % Äthan

bleibt die Beweglichkeit bei niedrigen Feldern unverändert, und bei Feldstärken höher als 1 kV/cm wird die Driftgeschwindigkeit vergrößert. Bei höheren Konzentrationen steigt die Driftbeweglichkeit bei niedrigen Feldstärken auf etwa 600 cm²/Vs an.

Die Linien in den Abb. 30 bis 38 geben die Meßwerte in den reinen Edelgasflüssigkeiten wieder.

Bei geringen Äthankonzentrationen in Argon (kleiner als

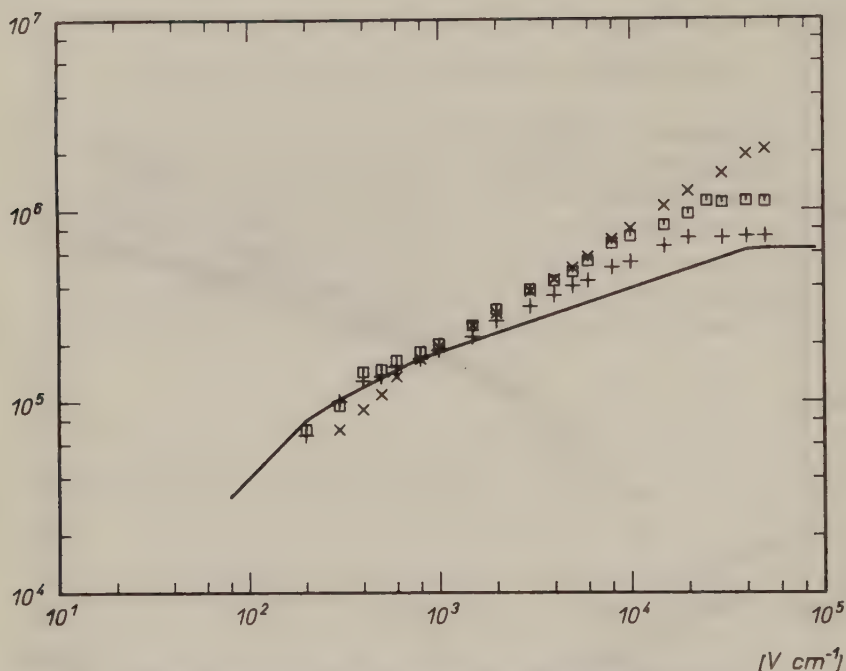


Abb.32: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke
in Argon-Propan-Mischungen bei 87 °K

+ : 0,1 % Propan □ : 0,33 % Propan
x : 2,24 % Propan

1 %) wird ein Einfluß nur bei höheren Feldstärken meßbar. Die Meßwerte bei einer Konzentration von 0,25 % zeigen ein schwach ausgeprägtes Geschwindigkeitsmaximum bei ca. 30 kV/cm. Eine Konzentration von 2,5 % verringert die Beweglichkeit bei niedrigen Feldstärken auf 275 cm²/Vs. Der Einfluß von Propan auf die Driftgeschwindigkeit ist phänomenologisch derselbe wie der von Äthan.

Abb. 33 stellt die Messungen in einer Krypton-Methan-Mischung den Ergebnissen in reinem Krypton bei 120 °K gegenüber. Die Konzentration kann wegen des in Abschnitt 4.4. gesagten nur angenähert angegeben werden. Die Driftgeschwindigkeit liegt bereits bei 200 V/cm deutlich über der des reinen Kryptons.

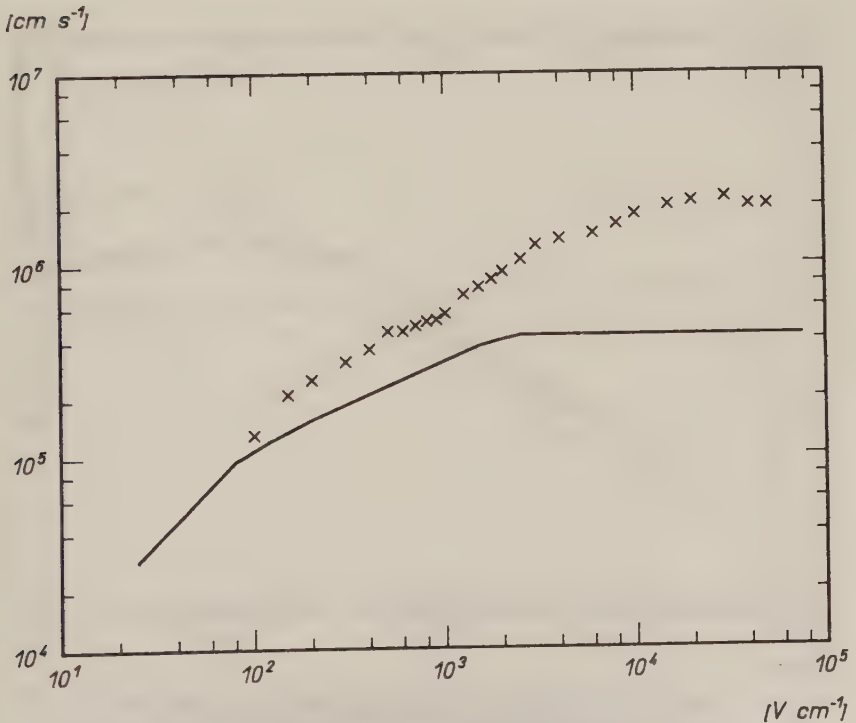


Abb.33: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in einer Krypton-Methan-Mischung bei 120 °K

x: ca. 3 % Methan

Abb. 34 zeigt die Meßergebnisse in Krypton-Äthan-Mischungen. Während bei einer Konzentration von 0,16 % Äthan ein Geschwindigkeitsmaximum bei 8 kV/cm auftritt, liegt es - weniger ausgeprägt - bei einer Konzentration von 0,78 % bei etwa 25 kV/cm.

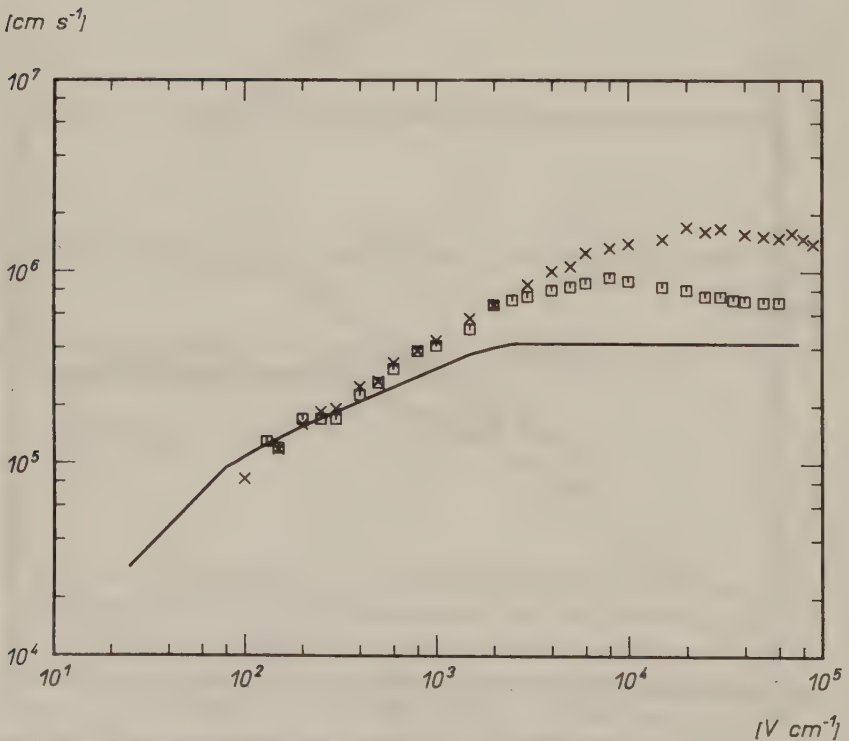


Abb.34: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in Krypton-Äthan-Mischungen bei 120 °K

□ : 0,16 % Äthan

x : 0,78 % Äthan

In Abb. 35 ist der Einfluß von 0,3 % Butan auf die Driftgeschwindigkeit in Krypton widergegeben. Bei einer Feldstärke von 10 kV/cm ist die Driftgeschwindigkeit ungefähr 2,5 mal so hoch wie in reinem Krypton bei 120 °K.

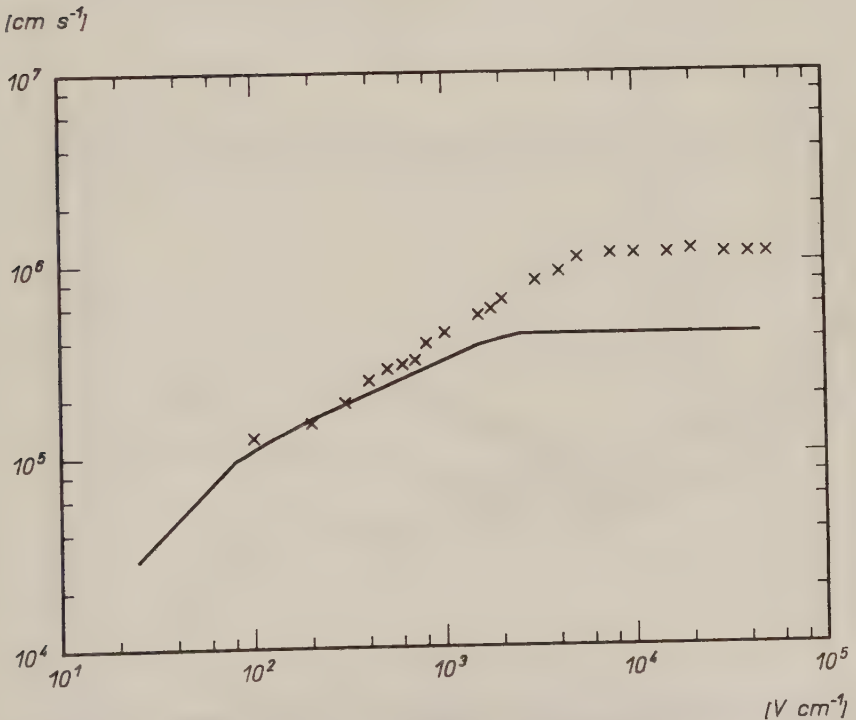


Abb.35: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in einer Krypton-Butan-Mischung bei 120 °K

x: 0,3 % Butan

Abb. 36 beschreibt den Einfluß von Butan auf die Driftgeschwindigkeit in flüssigem Xenon bei 165 °K. Bei einer Konzentration von 0,09 % wird bei etwa 6 kV/cm ein deutlich ausgeprägtes Geschwindigkeitsmaximum beobachtet. Bei einer Konzentration von 1,36 % ist die Driftbeweglichkeit bei niedrigen Feldstärken von 2000 auf 700 cm²/Vs reduziert, und ein Maximum tritt unterhalb 75 kV/cm nicht auf.

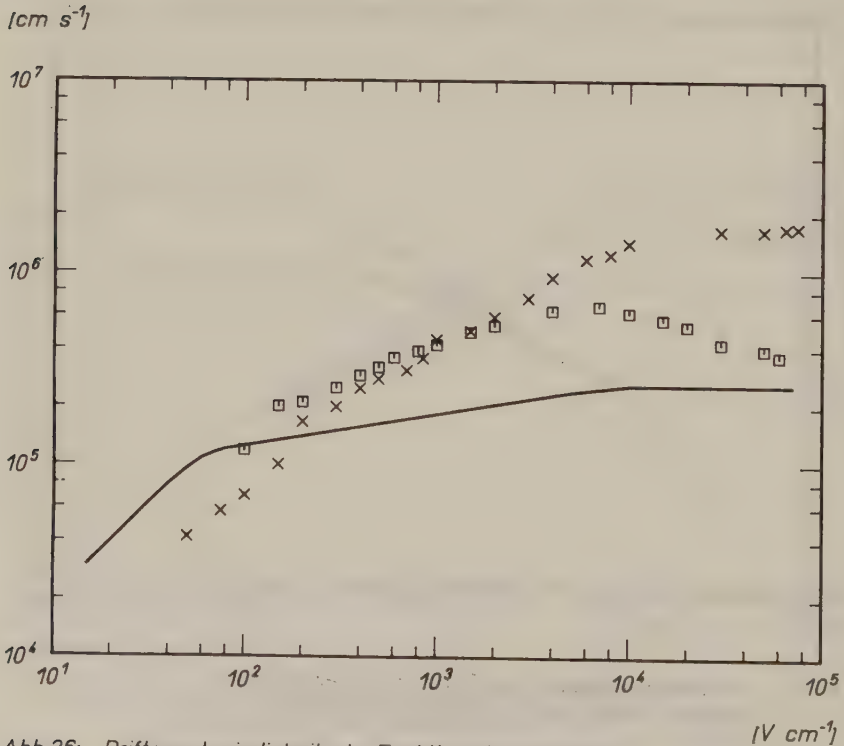


Abb.36: Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke in Xenon-Butan-Mischungen bei 165 °K

□ : 0,09 % Butan

× : 1,36 % Butan

Swan (/9/) berichtete bereits 1964 darüber, daß Stickstoff und Wasserstoff die Driftgeschwindigkeit in flüssigem Argon erhöhen. Abb. 37 zeigt den Einfluß von gelöstem Stickstoff auf die Driftgeschwindigkeit in Argon und Xenon. In reinem Argon liegen die Meßwerte etwa ab 22 kV/cm, in Xenon etwa ab 15 kV/cm unterhalb der in den Mischungen erzielten Resultate. Bei niedrigeren Feldstärken wird ein Einfluß bei diesen Konzentrationen nicht beobachtet.

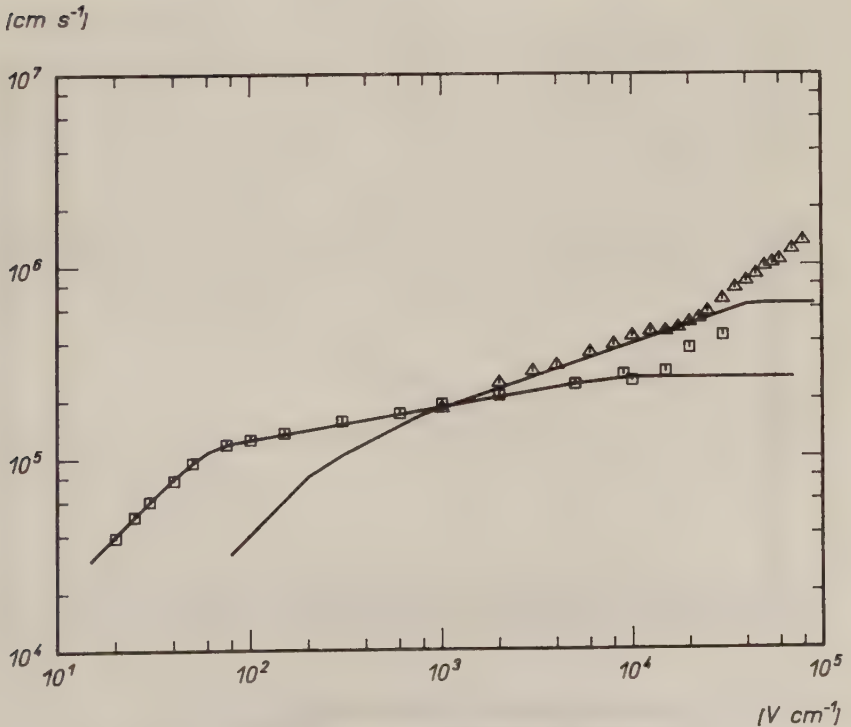


Abb.37: Einfluß von Stickstoff auf die Driftgeschwindigkeit in Argon und Xenon

$\square$: in Xe bei 165 °K

$\triangle$: in Ar bei 87 °K

Abb. 38 zeigt den Einfluß von 0,1 % Wasserstoff auf die Driftgeschwindigkeit in flüssigem Argon. Qualitativ ist kein Unterschied zu dem Einfluß von Stickstoff zu erkennen. Wasserstoff und Stickstoff sind also nicht elektronegativ, lagern Elektronen nicht an. Die in reinem H_2 und N_2 gemessenen Beweglichkeiten (s. Ref. /1/) deuten daher auf einen energetisch stabilen, kollektiven lokalisierten Zustand hin.

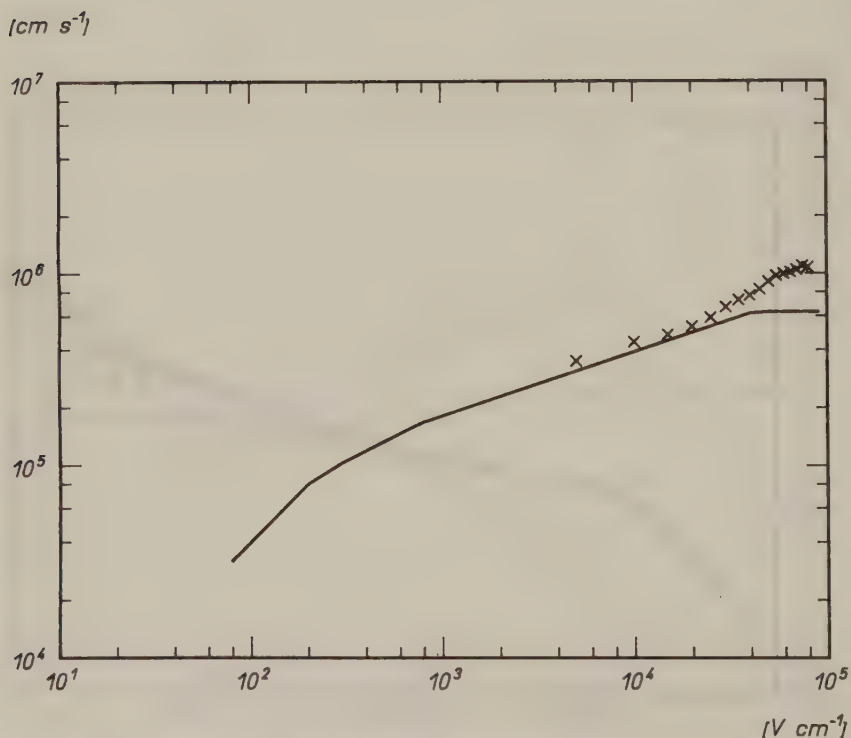


Abb.38: Driftgeschwindigkeit in flüssigem Argon;
Einfluß von Wasserstoff

x : 0,1 %

6. Diskussion

6.1. Freie Elektronen

Die Beweglichkeitswerte $\mu > 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ deuten auf die Anwendbarkeit des Modells freier Elektronen hin (s. Abschnitt 2.2.1.). Solange die Driftbeweglichkeit von der Feldstärke unabhängig ist, wird angenommen, daß die mittlere Energie der Überschußelektronen nicht wesentlich über der thermischen Energie der Flüssigkeitsmoleküle bzw. -atome liegt. Die Gleichgewichtsbedingung

$$(46) \quad \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right)_{\text{koll.}} = 0$$

ist dann mit $\epsilon = \frac{3}{2} kT$ erfüllt.

Der zweite Term in Gl. (46) beinhaltet die verschiedenen Formen des Energieverlustes, elastische und unelastische. In flüssigen Edelgasen gibt es für $\epsilon < 5 \text{ eV}$ sicherlich nur elastische Stöße, da Rotationen und Vibrationen nicht vorkommen und niedrige elektronische Anregungsniveaus nicht existieren. Man bezeichnet den mittleren relativen Energieverlust mit f :

$$(47) \quad f = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$$

Für elastische Stöße und isotrope Streuung gilt:

$$(48) \quad f = \frac{2m}{M}$$

Nach der Theorie von Cohen und Lekner (/4/) sind mittlerer relativer Energieverlust und kritische Feldstärke, oberhalb der die Driftbeweglichkeit kleiner wird, verknüpft durch

$$(49) \quad f = \frac{1}{3} \frac{(eE)^2 \Lambda_e \Lambda}{(kT)^2}$$

Mit Λ aus Gl. (18), Λ_e aus Gl. (29) und den gemessenen kritischen Feldstärken aus Tabelle 3 lassen sich die in Tabelle 5 aufgeführten Größen ermitteln.

Tabelle 5: Parameter des Streuprozesses aus der Cohen-Lekner-Theorie

Substanz	T [°K]	V_o [eV]	Λ [Å]	Λ_e [Å]	f	f_{el}	f/f_{el}
Argon	87	-0,21	154	4,3	3,7	2,7	1,37
Krypton	120	-0,40	595	4,0	0,5	1,3	0,4
Xenon	165	-0,65	1100	3,6	0,15	0,8	0,2
Methan	110	-0,18	175	2,7	40	7	5,7
Neopentan	296	-0,43	50	3,2	330	1,5	220
TMS	296	-0,6	72	1,8	274	1,2	230

Die V_o -Werte sind aus W. Tauchert (/53/); f und f_{el} sind mit 10^{-5} zu multiplizieren.

Wie deutlich zu sehen ist, spielen in flüssigen Edelgasen nur elastische Stöße eine Rolle ($f/f_{el} \approx 1$), während in den molekularen Flüssigkeiten die unelastischen Verlustmechanismen überwiegen. Zum Vergleich sind diese Größen auch für Methan und Neopentan berechnet worden (/48/).

Um für die Edelgasflüssigkeiten Argon, Krypton und Xenon den Einfluß der Feldstärke auf die mittlere Elektronenenergie zu ermitteln, wurde ein Fortran-Programm für den Dialog-Betrieb an der Siemens-4004/151 geschrieben (s. Anhang). Mit den Werten für Λ und Λ_e aus Tabelle 5 beginnend wurde nach Gl. (22) die Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke ermittelt. Stimmt diese mit der gemessenen überein, wurde nach Gl. (23) die mittlere Elektronenenergie berechnet. Falls v_d (berechnet) und v_d (gemessen) nicht gleich waren, wurde Λ variiert, bis Übereinstimmung erzielt war. Das Konstanthalten von Λ_e erwies sich insofern als gerechtfertigt, als der Ein-

fluß von Änderungen in Λ_0 auf v_0 und ϵ gering ist. Die Integrationen wurden numerisch nach der Simpson-Regel mit Hilfe des Siemens-Unterprogramms SIMPEF ausgeführt. Daß die Werte für $S(0)$, die nach Gl. (20) und Gl. (21) berechnet werden können, nicht untereinander gleich sind, fand bereits Ashcroft (/54/) bei der Interpretation der Neutronen- oder γ -Beugungsexperimente mit Hilfe des Percus-Yevick-Modells.

Tabelle 6: Variation der Elektronenenergie mit der Feldstärke in Edelgasflüssigkeiten

Feldstärke [kV/cm]	Argon		Krypton		Xenon	
	Λ [Å]	ϵ [eV]	Λ [Å]	ϵ [eV]	Λ [Å]	ϵ [eV]
0.01	154	0.011	550	0.016	1100	0.021
0.03	154	0.011	550	0.017	1000	0.022
0.1	154	0.012	550	0.018	800	0.027
0.3	154	0.025	540	0.028	460	0.039
1.0	154	0.037	500	0.067	240	0.074
3.0	118	0.085	300	0.17	135	0.15
10	80	0.22	120	0.35	65	0.33
30	55	0.54	60	0.91	29	0.65
100	40	1.5			14	1.5

Abb. 39 zeigt in doppeltlogarithmischer Darstellung den Zusammenhang zwischen mittlerer Elektronenenergie und elektrischer Feldstärke für Argon, Krypton und Xenon.

6.2. Lokalisierte Elektronen

Zwei experimentelle Tatsachen deuten darauf hin, daß der lokalisierte Zustand für den Elektronentransport in Cyclopentan, Äthan, Propan, Butan und Pentan bestimmend ist:

- die Beweglichkeit steigt mit der Temperatur an, und
- die Beweglichkeit wächst mit der Feldstärke.

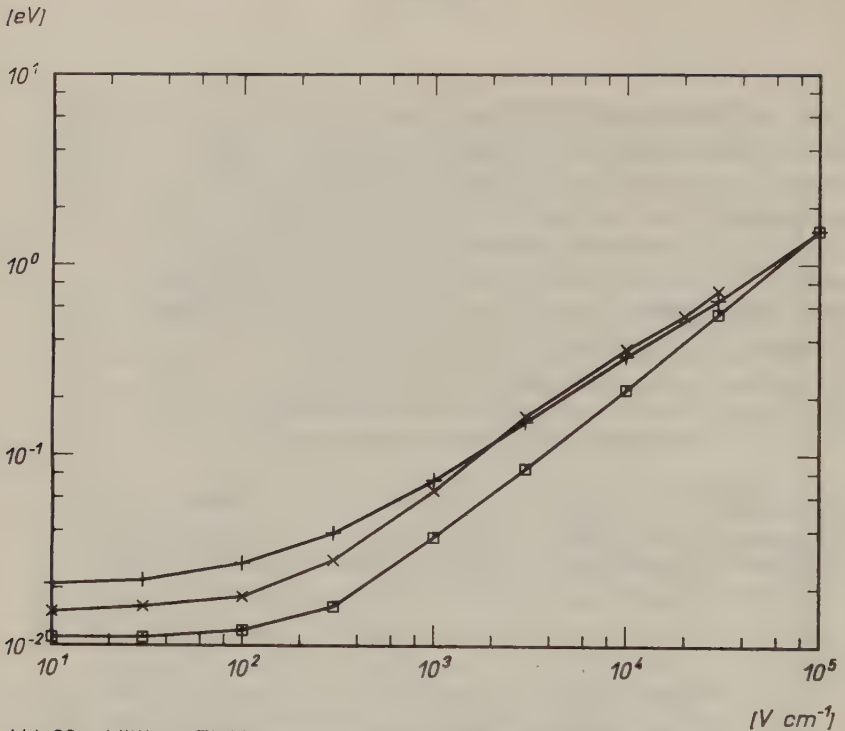


Abb.39: Mittlere Elektronenenergie als Funktion der Feldstärke in Edelgasflüssigkeiten

□: Argon
+ : Xenon

x: Krypton

Es wird im folgenden gezeigt werden, daß das "hopping"-Modell geeignet ist, die gemessenen Daten zu erklären. Die drei Parameter in Gl.(38) lassen sich für Cyclopentan, Äthan, Propan und Butan aus den Meßwerten ermitteln, und ihre Werte sind physikalisch plausibel.

Zunächst wurden die Sprungweiten λ bestimmt. Dieses geschah dadurch, daß erst die Beweglichkeit für kleine Feldstärken $\mu(0)$ ermittelt wurde. Dann wurde $\mu(E)/\mu(0)$ gegen $eF/(2kT)$ aufgetragen. In diese Darstellung waren Kurvenscharen mit Sprungweiten zwischen 15 und 40 Å eingezeichnet, wie sie durch Gl. (38) rechnerisch erhalten werden können. Abb. 40 zeigt dieses am Beispiel von Butan bei 296 °K; es ergab sich hier mit einer Genauig-

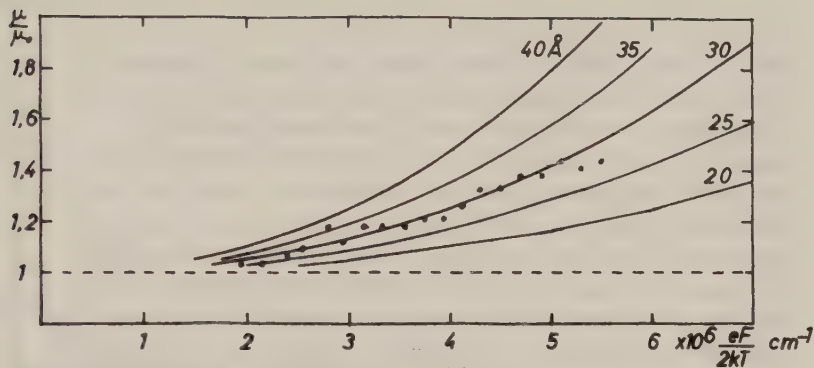


Abb. 40: Bestimmung der Sprungweite; siehe Text

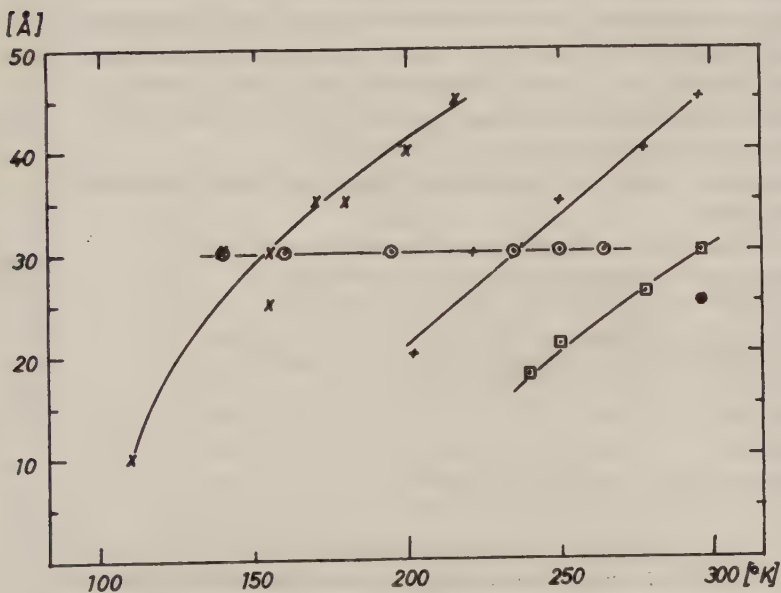


Abb. 41: Temperaturabhängigkeit der Sprungweite

x : in Äthan

□ : in Butan

+ : in Cyclopentan

⊙ : in Propan

● : in Pentan

keit von $\pm 2 \text{ \AA}$ die Sprungweite zu $30 \text{ \AA}$.

Abb. 41 faßt die auf diese Weise für Äthan, Propan, Butan, Pentan und Cyclopentan erhaltenen Werte für die Sprungweiten als Funktion der Temperatur zusammen. Während λ in Äthan, Butan und Cyclopentan stark temperaturabhängig ist, hat die Temperatur praktisch keinen Einfluß auf die Sprungweite in Propan. In Pentan wurde nur für eine Temperatur ein Wert für λ ermittelt. Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen Cyclopentan, Äthan und Butan im Gegensatz zu Propan zeigt sich auch in Abb. 42. Dort sind die Sprungfrequenzen, definiert als

$$(50) \quad \nu = \frac{\mu k T}{\lambda^2 e}$$

in der Arrhenius-Darstellung aufgetragen.

Die Geraden durch die berechneten Punkte rechtfertigen den Ansatz von Gl. (35) mit nur einer Aktivierungsenergie; dieses gilt insbesondere auch für Äthan, dessen Beweglichkeitswerte in der Arrhenius-Darstellung nicht auf einer Geraden liegen (s. Abb. 15).

Tabelle 7 faßt die erhaltenen Parameter, bzw. Tendenzen zusammen.

Tabelle 7: Parameter des "hopping"-Modells			
Substanz	$\partial \lambda / \partial T$	$\nu_0 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$E_a \text{ [eV]}$
Äthan	> 0	1.4×10^{13}	0.087
Propan	$= 0$	2.0×10^{14}	0.155
Butan	> 0	1.4×10^{13}	0.13
Cyclopentan	> 0	1.4×10^{13}	0.12

In Propan scheinen andere mikrophysikalische Vorgänge für die Drift von Überschußelektronen verantwortlich zu sein als in den anderen drei Kohlenwasserstoffen der Tabelle 7.

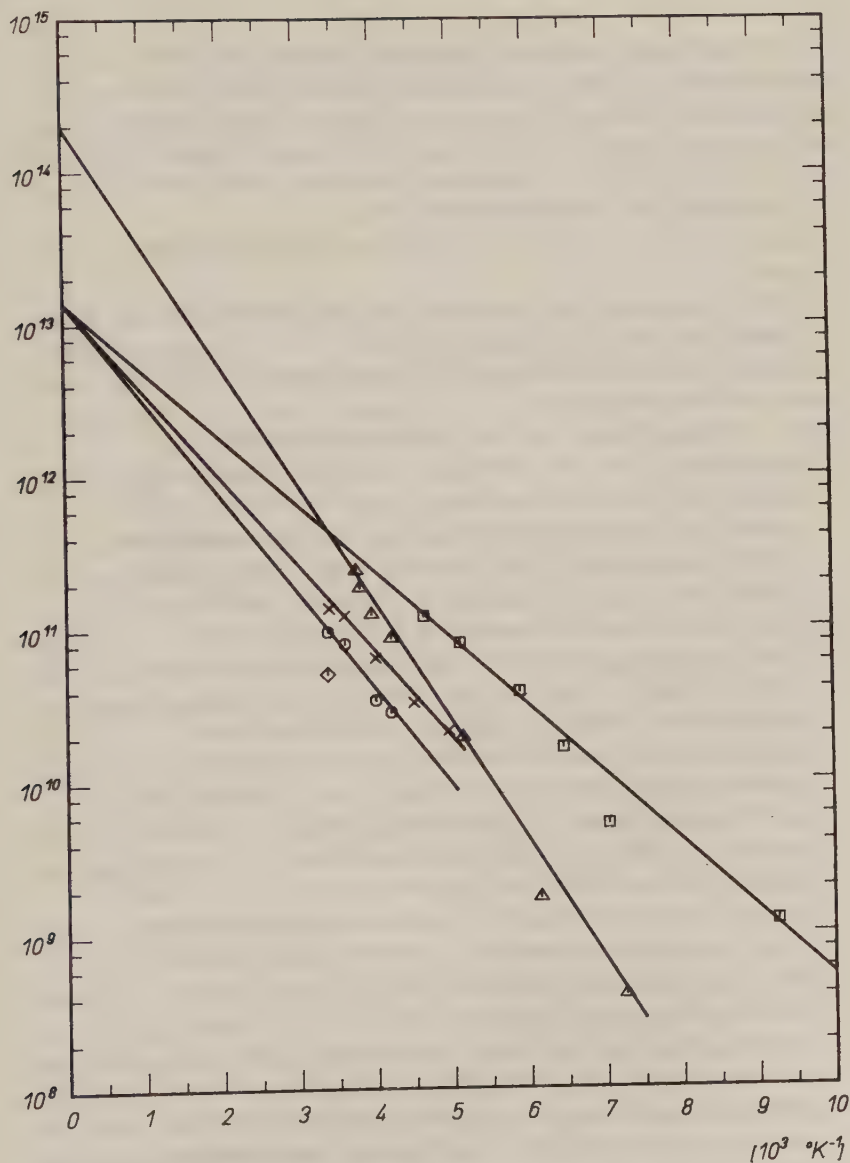


Abb.42: Arrhenius-Darstellung der Sprungfrequenzen

□ : Äthan

○ : Butan

× : Cyclopentan

△ : Propan

◇ : Pentan

Die Verhältnisse in diesen anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen führen zu folgender Hypothese über die mikrophysikalischen Prozesse, die sich in drei Punkten formulieren läßt:

1. Delokalisation des Elektrons geschieht durch Wechselwirkung mit Molekylvibrationen.
2. Lokalisation tritt durch simultane Mehrfachstreuung ein.
3. Die Sprungweite ist identisch mit der freien Weglänge für Impulsübertrag.

Für die Richtigkeit dieser drei Vermutungen gibt es folgende Gesichtspunkte:

- zu 1.: Interpretiert man die Aktivierungsenergie als den Betrag, der zur Anregung einer Molekylvibration nötig ist, hat man einerseits eine Erklärung dafür, warum die Aktivierungsenergien in den Kohlenwasserstoffen gerade um 0.1 eV herum liegen; zum anderen findet die Tatsache, daß in Wasserstoff und Stickstoff keine freien Elektronen beobachtet werden, eine Erklärung darin, daß die Aktivierungsenergie mit 0.3 oder 0.5 eV zu groß wäre, um ein einmal lokalisiertes Elektron wieder zu delokalisieren.
- zu 2.: Sämtliche Beweglichkeiten, die ohne Existenz lokalisierter Elektronenzustände nicht erklärt werden können, werden in Substanzen gemessen, deren Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag (s. Abschnitt 6.4.2.) in der flüssigen Phase groß ist. Eine Extrapolation von Messungen in verdünnten Kohlenwasserstoff-Edelgas-Gemischen in die reine Kohlenwasserstoffflüssigkeit ergibt mittlere freie Weglängen für Impulsübertrag, die kleiner sind als die de-Broglie-Wellenlänge eines thermischen Elektrons.
- zu 3.: Es wird im folgenden durch eine qualitative Betrachtung gezeigt, daß diese Vermutung insofern realistisch erscheint, als sie die Temperaturabhängigkeit der Sprungweite zu erklären vermag.

Es wird vermutet, daß die mittlere freie Weglänge für Impulsübertrag in denjenigen Flüssigkeiten, deren Moleküle eine anisotrope Polarisierbarkeit haben, im wesentlichen durch den Austausch von Drehimpulsen bestimmt ist:

$$(51) \quad \lambda = (n \sigma_r)^{-1}$$

Darin bedeutet σ_r den Wirkungsquerschnitt für Drehimpulsaustausch und n die Dichte der Zentren, an denen dieser Austausch erfolgen kann. Für den Wirkungsquerschnitt wird angesetzt:

$$(52) \quad \sigma_r = c(\delta) \cdot d\eta/dE$$

Es steht $d\eta/dE$ für die Zustandsdichte der Rotationsniveaus und $c(\delta)$ für eine Funktion, die mit der Anisotropie der Polarisierbarkeit monoton wachsen muß.

Bei Änderung der Rotationsquantenzahl um 1 wird ein Drehimpulsquant der Größe

$$(53) \quad \hbar = \Theta \cdot \Delta\omega$$

ausgetauscht. Die damit verbundene Energieänderung berechnet sich zu

$$(54) \quad \Delta E = \Theta \cdot (\Delta\omega)^2 / 2$$

Aus den Gln. (53) und (54) erhält man durch einsetzen in Gl. (52) eine Proportionalität zwischen σ_r und Θ ; unter Θ muß man bei einem Rotator das Trägheitsmoment verstehen, also eine Größe, die die Hinderung der Rotationserregung beschreibt. Wenn in einer Flüssigkeit Mehrfachstreuung möglich ist, ist der Wirkungsquerschnitt dafür sehr viel größer zu erwarten als

für Einzelstreuung, da für den zweiten Prozeß Θ kleiner ist. Für den Austausch von Drehimpulsquanten zwischen einem Elektron und einem viele Moleküle umfassenden Bereich wird formal angesetzt

$$(55) \quad \Theta \sim \eta$$

Mit Hilfe der Beziehungen (52) bis (55) erhält man aus Gl. (51)

$$(56) \quad \lambda \cdot \eta \sim \delta^4$$

Man erhält also eine leicht überprüfbare Relation zwischen Sprungweite λ , Viskosität η der Flüssigkeit und Anisotropie δ der Moleküle.

In Tabelle 8 finden sich die Zahlenwerte zur Überprüfung der durch die Proportionalität (56) geforderten Korrelation.

Tabelle 8: Sprungweite, Viskosität und Anisotropie der Polarisierbarkeit								
a) Äthan $\delta = 2.3 \pm 0.3$	T	110	150	170	180	200	220	$^{\circ}\text{K}$
	λ	10	30	35	35	40	45	$\text{\AA}$
	η	0.63	0.27	0.20	0.18	0.15	0.11	cP
	$\lambda \eta$	6.3	8.1	7.0	6.3	6.0	5.0	cP x $\text{\AA}$
b) Butan $\delta = 1.6 \pm 0.4$	T	238	250	278	296	$^{\circ}\text{K}$		
	λ	18	21	26	30	$\text{\AA}$		
	η	0.30	0.26	0.20	0.18	cP		
	$\lambda \eta$	5.4	5.46	5.2	5.4	cP x $\text{\AA}$		
c) Pentan $\delta = 2.2$	T	296	$^{\circ}\text{K}$					
	λ	25	$\text{\AA}$					
	η	0.228	cP					
	$\lambda \eta$	5.7	cP x $\text{\AA}$					
d) Cyclopentan $\delta = 0.8$	T	202	222	251	278	296	$^{\circ}\text{K}$	
	λ	20	30	35	40	45	$\text{\AA}$	
	η	1.85	1.2	0.75	0.52	0.43	cP	
	$\lambda \eta$	37	36	26	21	19	cP x $\text{\AA}$	

Zur Tabelle 8 sind noch einige Erläuterungen nötig: Die Viskositätswerte wurden den Tabellen des American Petroleum Institute (/55/) und den Angaben von Gallant (/56/) entnommen; extrapolierte Werte sind unterstrichen. Die Werte der Anisotropie der Polarisierbarkeit sind von Stuart (/57/) angegeben worden; Cyclopentan fehlt in seiner Tabelle; daher ist in Tabelle 8 derjenige für Cyclohexan angegeben.

Die Zahlenwerte des Produktes aus Viskosität und Sprungweite aus den in Tabelle 8 aufgeführten Flüssigkeiten bestätigen die Aussage der Beziehung (56). Dieses gilt insbesondere auch für Pentan, für das nicht genügend Meßwerte im Hochfeldbereich bei anderen Temperaturen vorliegen.

Worauf die Sonderrolle des flüssigen Propans zurückzuführen ist, ist unbekannt. Es muß auch offen bleiben, ob das "hopping"-Modell für diese Flüssigkeit die mikrophysikalischen Vorgänge widerspiegelt.

Das Übergangsverhalten von Neohexan und besonders Isooktan läßt sich im Zusammenhang mit der hier entwickelten Modellvorstellung dahingehend erklären, daß in diesen Flüssigkeiten gerade der Übergang von der Einzelstreuung zur Mehrfachstreuung und damit von der Anwendbarkeit des Modells freier Elektronen zur Ausbildung zeitweise lokalisierter Elektronenzustände geschieht.

6.3. Elektroneneinfang

Die Reaktionskonstante k zwischen Elektronen und einem Fänger S ist definiert durch

$$(57) \quad dn = -n \cdot k \cdot [S] \cdot dt$$

Hierin bedeuten n die Zahl oder Dichte der Elektronen und $[S]$ die Konzentration der Fängermoleküle in der Flüssigkeit.

Setzt man

$$(58) \quad dt = dx / (dx/dt) = dx / v_p$$

so ergibt sich aus Gl. (57)

$$(59) \quad dn = - n \frac{k}{v_p} [S] dx$$

Diese Gleichung legt die Einführung des Wirkungsquerschnittes nahe. Für monoenergetische Elektronen kann man dann schreiben:

$$(60) \quad k = \sigma v_p$$

Überschußelektronen haben in der Flüssigkeit eine Geschwindigkeitsverteilung, die bei einem geschwindigkeitsabhängigen Wirkungsquerschnitt berücksichtigt werden muß:

$$(61) \quad k = \int_0^{\infty} \sigma v_p f(v) dv$$

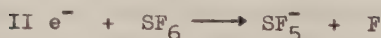
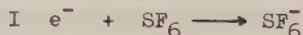
Welchen Wert v_p bekommt, hängt von der Flüssigkeit ab und von dem Modell, das den Elektronentransport in dieser beschreibt.

6.3.1. Einfang in Flüssigkeiten hoher Elektronenbeweglichkeit

In flüssigem Argon und Xenon gilt das Modell der freien Elektronen in der Formulierung von Cohen und Lekner (/4/). Daher muß in Gl. (60) für v_p die der mittleren Elektronenenergie ϵ entsprechende thermische Geschwindigkeit eingesetzt werden.

Die Anlagerung ist in der Gasphase für viele Fänger und besonders intensiv auch für Schwefelhexafluorid

untersucht worden (/58/). Sie erfolgt dort über zwei Reaktionskanäle:



Reaktion I hat bei kleineren Energien den höheren Wirkungsquerschnitt mit einem scharfen Maximum bei subthermischen Energien. Der Wirkungsquerschnitt hängt mit der Elektronenenergie zusammen wie

$$(62) \quad \sigma \sim \epsilon^{-1}$$

Setzt man die Proportionalität (62) in Gl. (60) ein, so erhält man

$$(63) \quad k \sim \epsilon^{-3/2}$$

Wie Abb. 39 zeigt, steigt die mittlere Elektronenenergie etwa wie $F^{0,8}$ in Argon oberhalb 600 V/cm und wie $F^{0,66}$ in Xenon oberhalb 100 V/cm. Daher ist zu erwarten, daß die Reaktionskonstante proportional zu $F^{-0,4}$ in Argon und zu $F^{-0,33}$ in Xenon oberhalb der Feldstärken abfällt, oberhalb der eine Aufheizung der Elektronen durch das elektrische Feld erfolgt. Diese Abhängigkeit wurde beobachtet, wie Abb. 28 zeigt.

Den Zusammenhang (63) erhält man übrigens auch aus der Betrachtung des maximal möglichen Wirkungsquerschnittes, der gegeben ist durch (/59/)

$$(64) \quad \sigma = \pi \lambda^2$$

Berücksichtigt man hier die Energieabhängigkeit der de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/mv$, so erhält man die Proportionalität (63).

Die Tatsache, daß eine formale Anwendung von Gl. (60) einen in Xenon höheren Wirkungsquerschnitt ergibt als in Argon, während es nach Gl. (64) umgekehrt zu erwarten wäre, hängt möglicherweise mit einer von der Ruhemasse des Elektrons verschiedenen effektiven Masse zusammen.

6.3.2. Einfang in Flüssigkeiten niedriger Elektronenbeweglichkeit

In den Flüssigkeiten Äthan, Propan, Butan und Pentan wird die Gültigkeit des "hopping"-Modells vorausgesetzt. Dann gilt

$$(65) \quad v_p = \lambda v$$

Durch umstellen in Gl. (38) erhält man

$$(66) \quad \lambda v = \frac{\mu k T}{\lambda e}$$

Für die genannten Flüssigkeiten folgt also unter Vernachlässigung der Tatsache eines möglicherweise geschwindigkeitsabhängigen Wirkungsquerschnittes für die Reaktionskonstante:

$$(67) \quad k = \frac{\mu k T}{\lambda e} \alpha$$

Mit Hilfe der Gl. (36) kann man Gl. (61) auch schreiben als

$$(68) \quad k = D \frac{\alpha}{\lambda}$$

Die in diesen Flüssigkeiten geforderte Proportionalität zwischen der Reaktionskonstanten und dem Diffusionskoeffizienten ergibt sich in diesem Formalismus ganz

zwangsläufig (s. auch Gl. (40)).

Die so erhaltenen Wirkungsquerschnitte für den Einfang durch SF_6 in den hier betrachteten Flüssigkeiten sind eine bis zwei Größenordnungen höher als die für thermische Elektronen in der Gasphase. Ob das auf einen anderen Einfangmechanismus zurückgeführt werden muß, kann nicht mit Gewißheit entschieden werden.

6.4. Streuung an neutralen Fremdmolekülen

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und neutralen Atomen oder Molekülen ist im allgemeinen energieabhängig. Dies gilt nicht nur für den Elektroneneinfang, sondern auch für Streuung. Die Energieabhängigkeit ist in der Nähe von Resonanzen des Stoßpartners besonders ausgeprägt.

Messungen dieser Wechselwirkungen werden in der Gasphase bereits seit langem mit der Elektronenschwarmtechnik unternommen (/60/).

Da sich in den verflüssigten Edelgasen Argon, Krypton und Xenon die mittlere Elektronenenergie mit Hilfe der elektrischen Feldstärke über einen großen Bereich variieren läßt, stellen die Messungen des Einflusses gelöster nichtelektronegativer Moleküle auf den Elektronentransport in Edelgasflüssigkeiten ein der Schwarmtechnik vergleichbares Meßverfahren dar.

Von der Konzentration und der Art des Einflusses auf die Driftgeschwindigkeit her lassen sich drei verschiedene Bereiche voneinander trennen:

- i) Bei sehr geringen Konzentrationen wird ein Einfluß der gelösten Moleküle nur im Bereich der heißen Elektronen beobachtet.
- ii) Bei kleinen Konzentrationen (ca. 1 Mol-%) wird durch einige Moleküle die Driftbeweglichkeit im Bereich thermischer Elektronen verkleinert.
- iii) Bei hohen Konzentrationen tritt bei einigen Molekülen Fallenbildung auf.

Die Effekte (ii) und (iii) wurden bereits in Methan-Äthan-Mischungen beobachtet (/61/). Daher lag der Schwerpunkt der Untersuchungen im Bereich sehr kleiner Konzentrationen.

6.4.1. Sehr kleine Konzentrationen

6.4.1.1. Behandlung in erster Näherung

In dieser Näherung wird angenommen, daß die mittlere Elektronenenergie durch die gelösten Moleküle nicht beeinflußt wird. Diese Annahme begrenzt den Gültigkeitsbereich der folgenden Betrachtung auf den Fall kleinster beobachtbarer Driftgeschwindigkeitsunterschiede und ist sicherlich ungeeignet zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Effektes.

Ein Elektron bewege sich in einer der drei untersuchten Edelgasflüssigkeiten im Bereich der Sättigungsgeschwindigkeit. Bei vorgegebener Feldstärke verliert es im Mittel pro Stoß den Energiebetrag

$$(69) \quad \Delta \epsilon = f \epsilon$$

Der Energieverlust pro Zeit ist dann gegeben durch

$$(70) \quad \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} = f \frac{\epsilon}{\tau}$$

Die Sättigungsgeschwindigkeit berechnet sich zu (s. Gl. (5))

$$(71) \quad v_s = F \tau (F) \cdot e / m$$

Durch Kombination der Gln. (70) und (71) erhält man

$$(72) \quad v_s = \frac{e}{m} \frac{F \epsilon}{\Delta \epsilon / \Delta t} f$$

Im Bereich der Sättigungsgeschwindigkeit ist die rechte Seite von Gl. (72) feldunabhängig, und damit folgt die Proportionalität

$$(73) \quad v_s \sim f$$

d. h. $v_s(\text{Ar})/v_s(\text{Kr}) = M(\text{Kr})/M(\text{Ar})$ usw.

Diese Verhältnisse sind durch die experimentellen Daten recht gut erfüllt (s. Tabelle 3).

Für den mittleren Abstand zweier unelastischer Stöße gilt

$$(74) \quad z = (n_i \sigma_i)^{-1}$$

Für den mittleren relativen Energieverlust ergibt sich dann wegen $1/z = \Lambda_i$

$$(75) \quad f = f_{el} + f_i / (z/\Lambda_i)$$

Da $f_{el} = 2m/M$, erhält man

$$(76) \quad f = 2m/M + \Lambda_i n_i \sigma_i f_i$$

Aus der Proportionalität (73) und Gl. (76) ergibt sich

$$(77) \quad \frac{v_i}{v_p} = 1 + \frac{\Lambda_i n_i \sigma_i f_i}{2m/M}$$

und der Wirkungsquerschnitt berechnet sich zu

$$(78) \quad \sigma_i = (v_i/v_p - 1) \frac{1}{f_i} \frac{2m/M}{\Lambda_i n_i}$$

Der relative Energieverlust für unelastische Streuung als Funktion der mittleren Energie ist an einigen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase ermittelt worden und im Maximum (bei ca. 0,15 eV) 0,3 für Methan und 0,1 für Äthan und Propan (/62/); daß dieser Wert im Maximum nicht gleich eins ist, hängt mit der Breite des Energiespektrums der Elektronen zusammen.

Es ergibt sich ein Wirkungsquerschnitt von etwa 10^{-16} cm^2 im Maximum, wenn man die im Abschnitt 5.3. zusammengestellten Meßergebnisse mit Gl. (78) auswertet. Dieser Wert ist von der Größenordnung, die theoretische Berechnungen fordern (/63/).

6.4.1.2. Behandlung in zweiter Näherung

Die pro Zeit auf die gelösten Moleküle übertragene Energie ist gleich

$$(79) \quad \frac{d\epsilon}{dt} = e(F_i v_i - F_p v_p)$$

Der Index i steht für die Werte in der Mischung, p für die im reinen Edelgas, und zwar an der Stelle, wo die Beweglichkeiten gleich sind. Unter der Annahme, daß gleiche Beweglichkeit gleiche mittlere Elektronenenergie bedeutet, kann man aus Gl. (79) herleiten:

$$(80) \quad \frac{d\epsilon}{dt} \frac{v_m}{z} = \frac{e}{\mu} (v_i^2 - v_p^2)$$

In dieser Gleichung bedeuten

$d\epsilon$ mittlerer Energieübertrag bei einem inelastischen Stoß;

v_m mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen;

$z = (n_i \sigma_i)^{-1}$ mittlere freie Weglänge für inelastische Stöße.

Daraus ergibt sich

$$(81) \quad \sigma_i \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{eF}{n_i} \frac{v_i^2 - v_p^2}{v_i v_m}$$

Die Auswertung der Meßergebnisse geschah nach dieser Gleichung, indem zunächst über die Beweglichkeit μ aus der Abhängigkeit $\mu(F_p)$ mit Hilfe des Zusammenhanges $\epsilon = \epsilon(F)$ die mittlere Elektronenenergie ermittelt wurde. Aus der mittleren Elektronenenergie erhält man durch $v_m = \left(\frac{2\epsilon}{m}\right)^{1/2}$ die letzte Größe der rechten Seite von Gl. (81) und

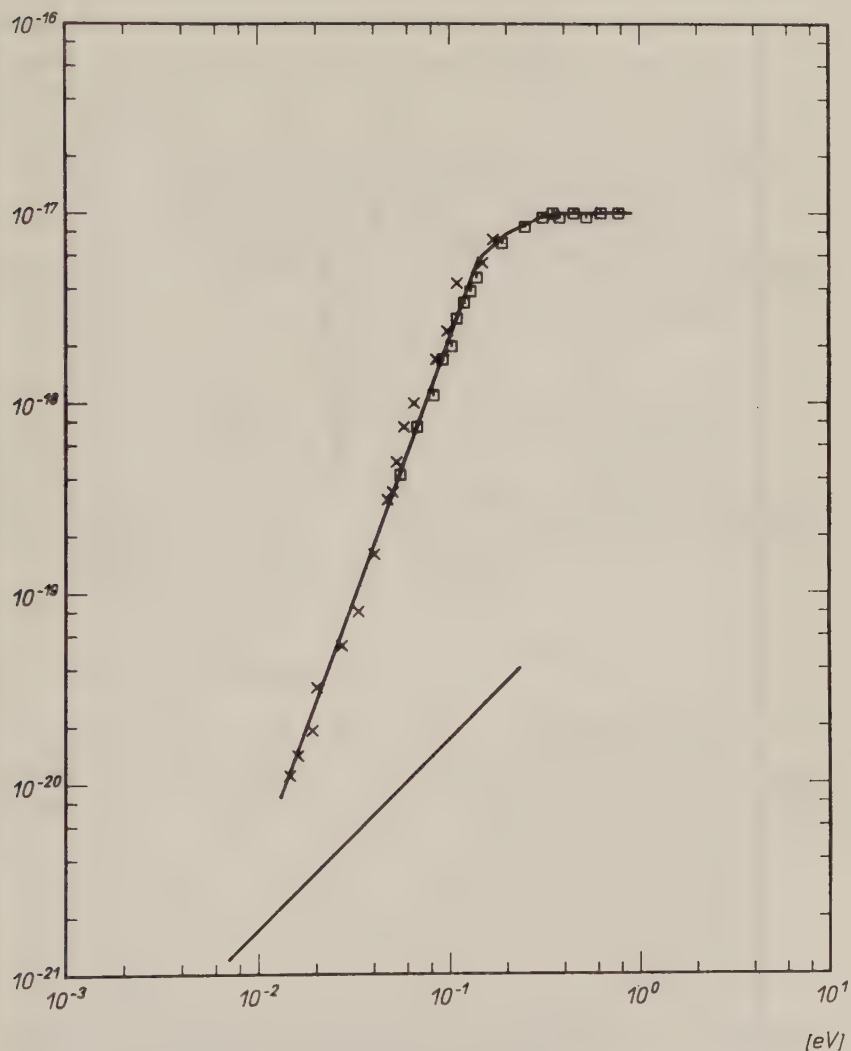


Abb.43: Energieverlust an Methanmolekülen;
die Gerade entspricht einem elastischen Stoß

□ : 1,2 % Methan

× : 3,1 % Methan

$$\text{elastisch: } \sigma \cdot \Delta \epsilon = (2m/M) \cdot \epsilon \cdot (\Lambda \cdot n)_{\text{fl. Methan}}^{-1}$$

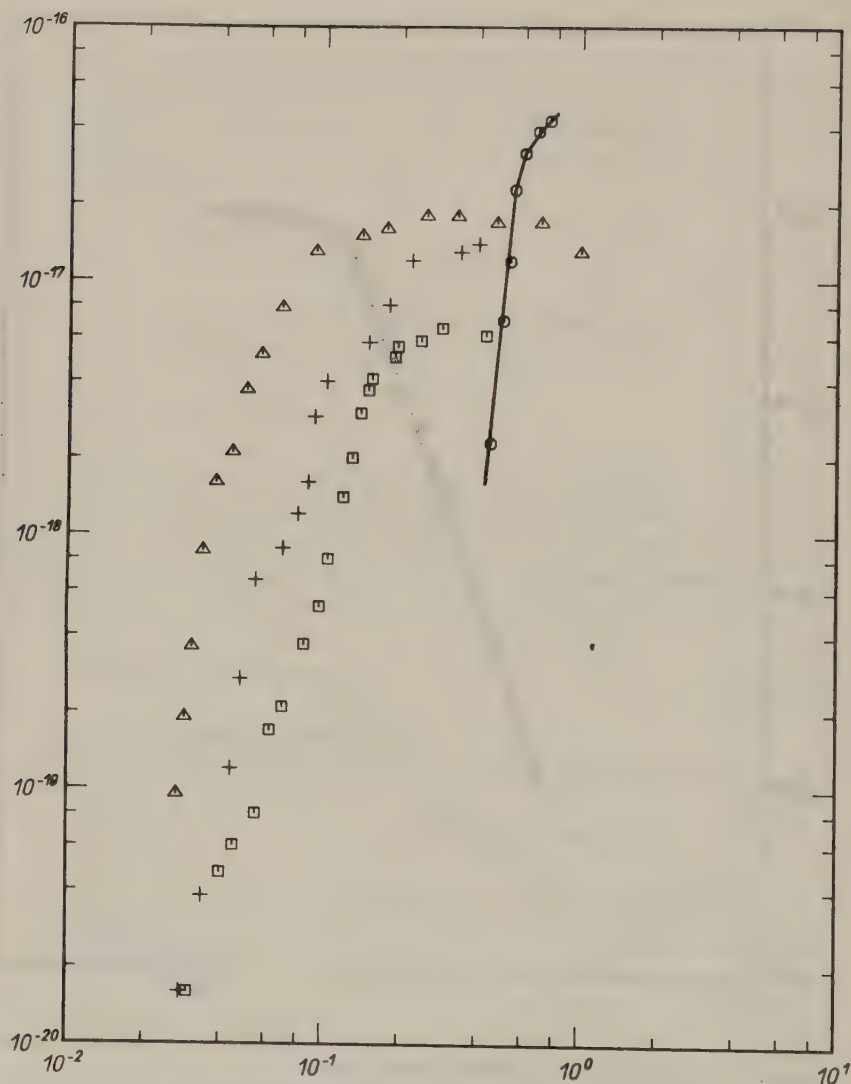


Abb.44: Unelastischer Energieverlust durch Elektronenstoß

□: Athan
△: Butan

+ : Propan
○ : Wasserstoff

[eV]

kann $\epsilon_i \delta_i$ als Funktion der mittleren Elektronenenergie berechnen.

Die Abb. 43 sowie Abb. 44 zeigen die Ergebnisse für Methan bzw. Äthan, Propan, Butan und Wasserstoff. Während die Kohlenwasserstoffe unelastisch Energie aufnehmen können, sobald die mittlere Elektronenenergie 0,1 eV erreicht, tritt dieses bei Wasserstoff erst bei Energien von ca. 0,4 eV auf. Propan ist zweimal, Butan dreimal so effektiv wie Äthan, und dies gilt über den gesamten Energiebereich.

In Abb. 43 ist auch der elastische Energieverlust für Methan eingezeichnet. Die mittlere Energie thermischer Elektronen in Methan bei 110 °K ist 0,014 eV; dort ist das Verhältnis zwischen totalem und elastischem Energieverlust etwa gleich 4. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der kritischen Feldstärke abgeleiteten Wert von 5,7 (s. Tabelle 5).

Durch Umstellen in Gl. (81) erhält man

$$(82) \quad v_i = \left(\frac{4}{3} n_i v_{th} \epsilon_i \delta_i + v_p^2 \right)^{1/2}$$

Diese Gleichung sagt zweierlei aus: zum einen verlangt sie, daß oberhalb einer bestimmten Konzentration n_i , wenn der erste Summand unter der Wurzel in der Größe dem zweiten vergleichbar wird, die Driftgeschwindigkeit proportional zur Wurzel aus der Konzentration steigt; zum anderen muß v_i ein Maximum haben, wenn der erste Summand in der Wurzel ein Maximum hat und v_p konstant ist.

Das Maximum wurde experimentell in einigen Fällen tatsächlich beobachtet (s. Abbn. 31, 34 und 36).

Zum Test der Voraussage über die Konzentrationsabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit ist in Abb. 45 v_{max} , die höchste gemessene Driftgeschwindigkeit doppelt-logarithmisch gegen die Konzentration von Äthan, Propan und Butan aufgetragen. Die Geraden für jeden der

drei Kohlenwasserstoffe haben die Steigung $1/2$. Außerdem liegt die für Propan um den Faktor $\sqrt{2} = 1,4$ und die für Butan um $\sqrt{3} = 1,7$ über der für Äthan. Die rein kinetische Behandlung ohne Berücksichtigung eines für die Edelgasflüssigkeit spezifischen Einflusses wird durch diese experimentelle Übereinstimmung zwischen der Voraussage der Gl. (82) und den Ergebnissen in Abb. 45 gerechtfertigt.

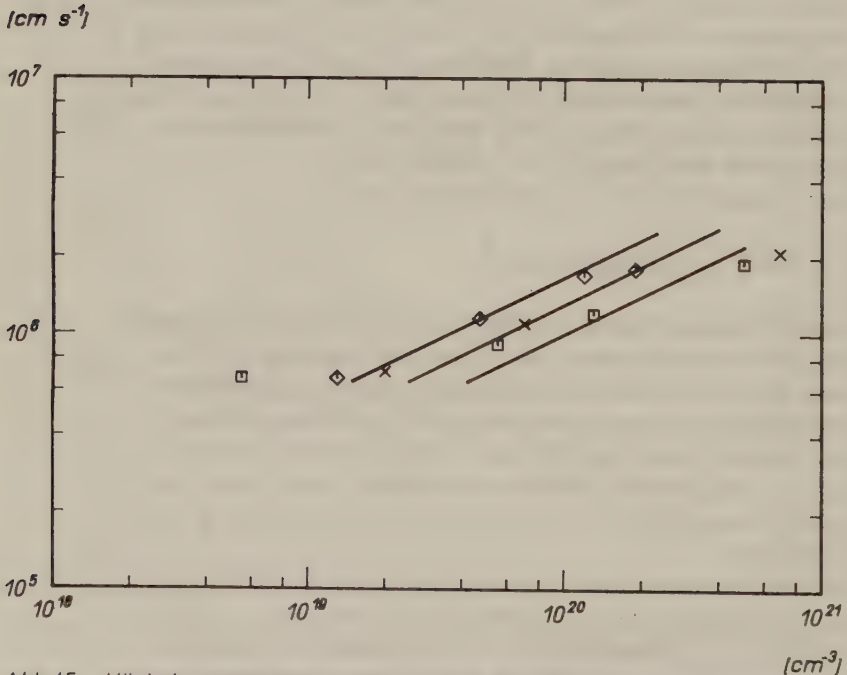


Abb. 45: Höchste gemessene Driftgeschwindigkeit in Edelgasflüssigkeiten als Funktion der Kohlenwasserstoffkonzentration

□ : Äthan
◇ : Butan

x : Propan

6.4.2. Kleine Konzentrationen

Die mittlere freie Weglänge für Impulsübertrag in einem Gemisch berechnet sich bei Gültigkeit des Modells freier Elektronen zu

$$(83) \quad \Lambda' = \sum_i n_i \sigma_i$$

Darin bedeuten n_x die Konzentration und σ_x den Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag der Substanz x . Da die Elektronenbeweglichkeit proportional zur freien Weglänge für Impulsübertrag ist (vgl. Gl. (18)), folgt

$$(84) \quad \frac{\mu_p}{\mu_i} = 1 + \Lambda p_i \sigma_i$$

Diese Gleichung kann dazu benutzt werden, den Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag auf in einer Edelgasflüssigkeit gelöste Kohlenwasserstoffmoleküle zu bestimmen.

Die Werte für Äthan, Propan und Butan liegen bei Größenordnungsmäßig 10^{-15} cm^2 ; ein solcher Zahlenwert läßt sich für Äthan auch aus den Messungen in Methan-Äthan-Mischungen ermitteln (/61/). Er ist damit wesentlich größer als in der Gasphase bei gleicher Moleküldichte, wie aus Driftmessungen (/64/) berechnet werden kann. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß im Gegensatz zum Energieübertrag, der in Gasphase und Flüssigkeit ähnlich weil nur durch molekulare Eigenschaften bestimmt ist, zum Verständnis des Impulsübertrages in der flüssigen Phase auch flüssigkeitsspezifische Eigenschaften wie beispielsweise die Viskosität (s. Abschnitt 6.2.) für den Elektronentransport herangezogen werden müssen.

7. Zusammenfassung

- 1.) Es wurden Messungen der Elektronendriftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke durchgeführt in folgenden Flüssigkeiten: Argon, Krypton, Xenon, Tetramethylsilan, Tetramethylgermanium, Neohexan, Isooktan, Cyclopentan, Äthan, Propan, Butan und Pentan. Die Driftgeschwindigkeiten wurden gemessen zwischen 20 V/cm und 280 kV/cm sowie bei Temperaturen zwischen 87 °K und 330 °K. Die Driftbeweglichkeiten sind bei niedrigen Feldstärken konstant und variieren zwischen $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in Xenon bei 165 °K und 1.3×10^{-3} in Äthan bei 110 °K.
- 2.) In Flüssigkeiten mit Beweglichkeiten größer als $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nimmt die Beweglichkeit zu höheren Feldstärken hin ab. Das Modell freier Elektronen wurde zur Beschreibung verwendet. Der mittlere relative Energieverlust der Elektronen bei einem Stoß bestimmt die Feldstärke, oberhalb der die Beweglichkeit abnimmt.
- 3.) In Flüssigkeiten mit Beweglichkeiten kleiner als etwa $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ist der Elektronentransport thermisch aktiviert. Bei hohen Feldstärken steigt die Beweglichkeit an. Die Berücksichtigung von lokalisierten Elektronenzuständen mit Hilfe des "hopping"-Modells führt zu Parameterwerten, die physikalisch sinnvoll erscheinen und mit deren Hilfe eine neuartige Hypothese über die Natur des lokalisierten Zustandes aufgestellt werden konnte. Die Verhältnisse in flüssigem Propan bleiben jedoch unklar.
- 4.) Beweglichkeitswerte um $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ liegen im Übergangsbereich zwischen dem Modell der freien Elektronen und dem der zeitweise lokalisierten Elektronen. In Isooktan

überwiegt bei höheren Temperaturen der Einfluß der freien Elektronen, und es wurde eine Abnahme der Beweglichkeit mit steigender Feldstärke beobachtet; bei niedrigeren Temperaturen werden die lokalisierten Elektronen wichtiger, und ein Anstieg in der Beweglichkeit mit steigender Feldstärke wurde gemessen.

5.) Es wurde Elektroneneinfang durch Schwefelhexafluorid in den Flüssigkeiten Argon, Xenon, Äthan, Propan, Butan und Pentan untersucht. Zur Deutung wurden die relevanten Transportmodelle herangezogen. Die Einfangquerschnitte deuten darauf hin, daß der Einfangprozeß in Argon und Xenon dem in der Gasphase ähneln könnte, in den anderen Flüssigkeiten jedoch nicht.

6.) Molekulare Beimengungen, die nicht elektronegativ sind, erhöhen die in flüssigen Edelgasen beobachteten Sättigungswerte der Driftgeschwindigkeiten und lassen bei genügend kleiner Konzentration keinen Einfluß auf die Beweglichkeiten bei kleinen Feldstärken erkennen. Die Analyse der Driftdaten aus Edelgasflüssigkeiten mit Beimengungen von Kohlenwasserstoffen wie Methan, Äthan, Propan und Butan ergab Informationen über die Energieabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kohlenwasserstoffmolekülen in der Flüssigkeit.

Äthan, Propan und Butan verringern bei genügend hoher Konzentration (ca. 1 Mol-% oder mehr) die Driftbeweglichkeit bei geringen Feldstärken. Der hierfür verantwortliche Wirkungsquerschnitt für Impulsübertrag ist größer als in der Gasphase, was auf einen flüssigkeitspezifischen Einfluß auf den Mechanismus des Impulsübertrags hindeutet.

8. Literatur

- /1/ W. F. Schmidt: "Electron Migration in Liquids and Glasses", HMI - B 156 (1974)
- /2/ S. E. Derenzo, R. Flagg, S. G. Louie, T. G. Mariam, T. S. Mast, A. J. Schwemin, R. G. Smits, Z. Zaklad und L. W. Alvarez, CONF-720923-9 (1972)
- /3/ G. Knies, pers. Mitteilung 1975
- /4/ M. H. Cohen, J. Lekner, Phys. Rev. 158, 305 (1967)
- /5/ B. E. Springett, J. Jortner, M. H. Cohen, J. Chem. Phys. 48, 2720 (1968)
- /6/ N. Davidson, A. E. Larsh, Phys. Rev. 74, 220 (1948); Phys. Rev. 77, 706 (1950)
- /7/ M. S. Malkin, H. L. Schultz, Phys. Rev. 83, 1051 (1951)
- /8/ R. L. Williams, Can. J. Phys. 35, 134 (1957)
- /9/ D. W. Swan, Proc. Phys. Soc. 83, 659 (1964)
- /10/ H. Schnyders, S. A. Rice, L. Meyer, Phys. Rev. 150, 127 (1966)
- /11/ H. D. Pruett, H. P. Broida, Phys. Rev. 164, 1138 (1967)
- /12/ B. Halpern, J. Lekner, S. A. Rice, R. Gomer, Phys. Rev. 156, 351 (1967)
- /13/ L. S. Miller, S. Howe, W. E. Spear, Phys. Rev. 166, 871 (1968)
- /14/ J. Lekner, Phys. Rev. 158, 130 (1967)
- /15/ P. H. Tewari, G. R. Freeman, J. Chem. Phys. 49, 4394 (1968)
- /16/ R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Chem. Phys. 50, 1473 (1969)
- /17/ W. F. Schmidt, A. O. Allen, J. Chem. Phys. 50, 5037 (1969)
- /18/ E. E. Conrad, J. Silverman, J. Chem. Phys. 51, 450 (1969)

- /19/ R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Chem. Phys. 54, 3112 (1971)
- /20/ W. F. Schmidt, G. Bakale, Chem. Phys. Letters 17, 617 (1972)
- /21/ G. Bakale, W. F. Schmidt, Z. Naturforsch. A 28, 511 (1973); Chem. Phys. Letters 22, 164 (1973)
- /22/ A. O. Allen, T. E. Gangwer, R. A. Holroyd, J. Phys. Chem. 79, 25 (1975)
- /23/ G. Beck, J. K. Thomas, J. Chem. Phys. 60, 1705 (1974)
- /24/ A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 129 (1975)
- /25/ K. Funabashi, J. L. Magee, J. Chem. Phys. 62, 4428 (1975)
- /26/ M. G. Robinson, G. R. Freeman, Can. J. Chem. 51, 641 (1973)
- /27/ J. warman, M. deHaas, A. Hummel, Chem. Phys. Letters 22, 480 (1973)
- /28/ O. Gzowski, Nature 194, 173 (1962)
- /29/ R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, Phys. Rev. Letters 26, 360 (1971)
- /30/ H. A. Lorentz, Amsterdamer Akademie 1905 S. 438
- /31/ W. F. Schmidt, A. O. Allen, J. Chem Phys. 52, 4788 (1970)
- /32/ W. E. Spear, P. G. Le Comber, Phys. Rev. 178, 1454 (1969)
- /33/ W. Shockley, Bell System Tech. J. 30, 990 (1951)
- /34/ K. Fueki, D.-F. Feng, L. Kevan, Chem. Phys. Letters 13, 616 (1972)
- /35/ R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davis, J. Phys. Chem. 76, 442 (1972)
- /36/ O. H. LeBlanc, Jr., J. Chem. Phys. 30, 1443 (1959)
- /37/ S. Chandrasekhar, Rev. Modern Physics 15, 1 (1943)

- /38/ P. Schultz, "Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern", Verlag G. Braun, Karlsruhe (1968), S. 194
- /39/ B. G. Bagley, Solid State Commun. 8, 345 (1970)
- /40/ A. L. Efros, Fiz. Tverd. Tela 2, 1152 (1967)
(Sov. Phys.-Solid State 2, 901 (1967))
- /41/ T. Holstein, Ann. Phys. (N. Y.) 8, 343 (1959)
- /42/ J. G. Austin, N. F. Mott, Adv. Phys. 18, 41 (1969)
- /43/ R. A. Holroyd, J. Chem. Phys. 57, 3007 (1972)
- /44/ R. A. Holroyd, W. Tauchert, J. Chem. Phys. 60, 3715 (1974)
- /45/ R. Schiller, J. Chem. Phys. 57, 2222 (1972)
- /46/ N. R. Kestner, J. Jortner, J. Chem. Phys. 59, 26 (1973)
- /47/ H. Volk, G. D. Halsey, Jr., J. Chem. Phys. 33, 1132 (1960)
- /48/ U. Sowada, G. Bakale, K. Yoshino, W. F. Schmidt, S. 1 - 4 der "Proceedings 5th Intern. Conf. Conduction and Breakdown Diel. Liquids", Delft Univ. Press 1975
- /49/ M. Robinson, G. R. Freeman, Can. J. Chem. 52, 440 (1974)
- /50/ H. T. Davis, L. D. Schmidt, R. G. Brown in "Electrons in Fluids" (Hrsg. J. Jortner und N. R. Kestner), Springer-Verlag 1973, S. 393 - 410
- /51/ J. P. Dodelet, G. R. Freeman, Can. J. Chem. 50, 2667 (1972)
- /52/ K. Shinsaka, J. P. Dodelet, G. R. Freeman, Can. J. Chem. 53, 2714 (1975)
- /53/ W. Tauchert, Dissertation, Freie Universität Berlin 1976
- /54/ N. W. Ashcroft, Physica 35, 148 (1967)
- /55/ American Petroleum Institute; Res. Proj. 44, Texas A & M University

- /56/ R. W. Gallant, "Physical Properties of Hydrocarbons", Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1968
- /57/ H. Stuart in "Landolt-Börnstein", 1. Bd. 3. Teil: "Molekeln II", 1951
- /58/ L. G. Christophorou, J. G. Carter, D. L. McCorkle, J. Chem. Phys. 54, 253 (1971)
- /59/ N. F. Mott, H. S. W. Massey, "The Theory of Atomic Collisions", Oxford Univ. Press London, 1965, S. 188
- /60/ L. G. Christophorou, "Atomic and Molecular Radiation Physics", Wiley Interscience (1972)
- /61/ G. Bakale, W. Tauchert, W. F. Schmidt, J. Chem. Phys. 63, 4470 (1975)
- /62/ L. G. Christophorou, K. S. Gant, J. K. Baird, Chem. Phys. Letters 30, 104 (1975)
- /63/ H. T. Davis, L. D. Schmidt, R. M. Minday, Chem. Phys. Letters 16, 260 (1972)
- /64/ L. G. Christophorou, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 7, 205 (1975)

9. Anhang

Programm zur Berechnung der mittleren Elektronenenergie

```

PROGRAM LEKNER
COMMON B,F,L1
EXTERNAL F0,F1,F2
INTEGER RE,RES,REST
REAL*4 L0,L1,J1,J2,J3
500 CONTINUE
WRITE (2,23)
READ (1,13) N
WRITE (2,24)
READ (1,10) S
400 CONTINUE
WRITE (2,28)
READ (1,10) F
100 CONTINUE
WRITE (2,25)
READ (1,11) L0
WRITE (2,26)
READ (1,11) L1
B=F*F*L0*L1*1.99E8
J1=SIMPEF(F0,0.00001,S,N)
J2=SIMPEF(F1,0.00001,S,N)
VD=J2/J1*2.39E6
WRITE (2,20) VD,F,L0,L1
WRITE (2,27)
READ (1,12) RE
IF(RE)500,500,500
600 CONTINUE
WRITE (2,21)
READ (1,12) RES
IF(RES) 100,100,200
200 CONTINUE
J3=SIMPEF(F2,0.00001,S,N)
EP=J3/J1
WRITE (2,20) F,EP,L0,L1
WRITE (2,22)
READ (1,12) REST
IF(REST) 300,300,400
300 STOP
10 FORMAT(E5.1)
11 FORMAT(E8.2)
12 FORMAT(I1)
13 FORMAT(I5)
20 FORMAT(' ',4E13.4)
21 FORMAT(' APPROXIMATION GOOD ? (YES=1,NO=0)')
22 FORMAT(' ANOTHER FIELDSTRENGTH ? (YES=1,NO=0)')
23 FORMAT(' TYPE IN NUMBER OF INTEGRATION STEPS (15)')
24 FORMAT(' TYPE IN UPPER INTEGRATION LIMIT (E5.1)')
25 FORMAT(' TYPE IN L0 (E9.2)')
26 FORMAT(' TYPE IN L1 (E9.2)')
27 FORMAT(' ANOTHER INTEGRATION-SET ? (YES=1,NO=0)')
28 FORMAT(' TYPE IN FIELDSTRENGTH (E5.1)')
END
FUNCTION F0(X)
COMMON B,F,L1
REAL*4 L1
F0=EXP(0.5*ALOG(X)+B*ALOG(X+B)-X-B*ALOG(B))
RETURN
END
FUNCTION F1(X)
COMMON B,F,L1
REAL*4 L1
F1=(EXP((B-1)*ALOG(X+B)+ALOG(B)-X-B*ALOG(B))-F0(X)/SQRT(X))*X*F
1*L1/(-14.07E-3)
RETURN
END
FUNCTION F2(X)
COMMON B,F,L1
REAL*4 L1
F2=X*F0(X)
RETURN
END

```

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1973 bis Februar 1976 am Bereich Strahlenchemie des Hahn-Meitner-Instituts für Kernforschung Berlin durchgeführt.

Herrn Priv.-Doz. Dr. W. F. Schmidt bin ich für das Thema und viele anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. W. v. Oertzen danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferates dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Dr. George Bakale (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) und Prof. Dr. Katsumi Yoshino (Osaka University, Osaka, Japan), die mir während ihrer Tätigkeit als Gastwissenschaftler am Bereich Strahlenchemie immer bereitwillig als Diskussionspartner zur Verfügung standen.

Meine Frau Gabriele unterstützte mich beim Programmieren des SIEMENS 4001/151 - Computers.

Lebenslauf

5.2.1948	Geboren in Flensburg
1954-58	Besuch der Grundschule in Flensburg
1958-66	Schüler des neusprachl.-naturwiss. Gymnasiums, der Goethe-Schule in Flensburg
1967-68	Wehrdienst
1968-73	Studium der Physik in Kiel
1970	Vordiplom; Gesamtnote: sehr gut
1971-73	Anfertigung der Diplomarbeit unter dem Thema: "Triggern großer Drahtfunkenkammern"
1973	Diplom; Gesamtnote: gut
seit 1973	wissenschaftlicher Angestellter am HMI in Berlin; Anfertigung einer experimentellen Arbeit zum Thema: "Driftmessungen an Überschußelektronen in unpolaren dielektrischen Flüssigkeiten"

